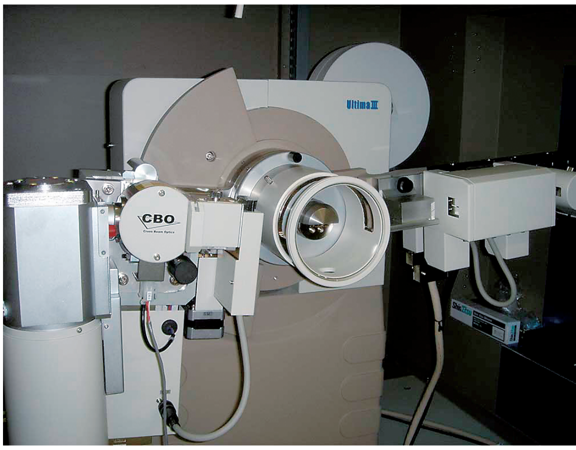
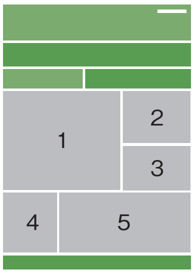
ISSN 1884−1627

機器センターたより No.4

自然科学研究機構
分子科学研究所　機器センター





【表紙の写真】

1．円二色性分散計
2．粉末X線回折装置
3．SQUID型磁化測定装置
4．マトリックス支援レーザー脱離
　イオン化－飛行時間型質量分析計
5．有機微量元素分析装置
　（本文　所有設備紹介　P24～参照）

分子科学研究所　機器センターたより　No. 4

■目　次

１．巻頭言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

機器センター長　　大島　康裕

２．構成員 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

３．センターの利用方法

施設利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3

大学連携研究設備ネットワーク利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

液体ヘリウム利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10

液体窒素利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12

小型貸出機器利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14

サンプル準備室利用方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16

４．平成 22 年度施設利用採択課題一覧 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

５．平成 22 年度採択者実施状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

６．所有設備一覧 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22

７．所有設備紹介

電子スピン共鳴装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24

SQUID 型磁化測定装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

単結晶 X 線回折装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28

粉末 X 線回折装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30

熱分析装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31

マトリックス支援レーザー脱離イオン化－飛行時間型質量分析計・・・・・・・・・・ 33

有機微量元素分析装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 34

蛍光 X 線分析装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

核磁気共鳴装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36

ピコ秒レーザー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 38

ナノ秒レーザー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40

蛍光分光光度計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

円二色性分散計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44

可視紫外分光光度計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

顕微ラマン分光装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46

超伝導磁石付希釈冷凍機・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48

低温冷媒の供給設備・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 49

８．交流

所外利用者アンケート報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50

所内利用者アンケート報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53

目次

「機器センター施設利用ユーザーワークショップ」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 55
京都大学大学院　理学研究科　　准教授　馬場　正昭

９．研究紹介

「シャペロニン GroEL への $MgATP^{2-}$ 結合反応の解析」・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
岡崎統合バイオサイエンスセンター　戦略的方法論研究領域　　教授　桑島　邦博

「固定化金属錯体の配位子を鋳型として利用したモレキュラーインプリンティング触媒表面の調製」・・・ 62
分子科学研究所　物質分子科学研究領域　　准教授　唯　美津木

「Ｉ型クラスレート $Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ の構造と磁性」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 66
東北大学大学院　理学研究科　　助教　平郡　諭

10．平成 22 年度施設利用者研究報告一覧 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 71

11．編集後記・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74

巻頭言

機器センター長　大島　康裕

当機器センターは、分子研内での組織改編によって2007年に設立しましたが、設立時よりセンター長を務めてこられた薬師先生は、昨年度末をもって分子研を退職されました。新組織の確立のために多大のご尽力を頂いたこと、ここに深く感謝したいと思います。本年度より、当センター長は大島が務めることとなりました。不慣れにて至らない点も多々あるとは存じますが、所内外の研究者の方々に当センターの施設を活用頂けるよう、運営に努めてまいりたいと思います。

今年は、東日本大震災とそれに引き続く原子力発電所事故、さらには台風による大規模な災害など、悲しい出来事が続いております。お亡くなりになった方々のご冥福をお祈りし、また、多大な被害にあわれた皆様に心よりお見舞い申し上げます。日本中で復興への様々な取り組みがなされていますが、分子科学研究所でも、大震災で被災された研究者を支援する目的で「共同利用研究特別プロジェクト」を立ち上げました。当機器センターも、本プロジェクトの一環として、関東・東北地方の研究者の方々が「緊急の協力研究」を実施するお手伝いしています。この際の事情に関しましては、本誌の「研究紹介」欄にて東北大学の平郡先生にご寄稿を頂いております。大震災の影響は、残念ながら、短期間に払拭できるものではありません。今後も支援の取り組みを継続するとともに、災害に対して堅牢な研究環境の整備を進める必要があるでしょう。

機器センターでは、研究所全体の共用大型設備の整備を、できるだけ長期的な視野に立って進めています。本年度には、待望であった明大寺地区のヘリウム液化機が10月末に新規納入されました。今までは山手地区の液化機をフル回転させてどうにか凌いできましたが、これからは余裕ある供給体制を確立できるでしょう。また、総合研究大学院大学より予算措置を頂けたので、旧型の400 MHz NMRを新品に更新しました。８月中に設置が終了し、既に順調に稼働しています。本装置導入の目的は、総研大生などの若手研究者に最新機器を自ら利用する機会を与え、先端的研究を主体的に進める一助とすることと聞いています。この方向で有効に活用されることを期待します。

さて、この「機器センターたより」第４号は、今までの号から内容を若干改訂してお届けしています。「センターの利用方法」というコーナーを新設して、機器センターが所有する大型施設から小型機器、また、液体ヘリウムや液体窒素などの寒剤、さらに、当センターが管理している「大学連携研究設備ネットワーク」へのアクセス法まで、どのようにすれば利用できるかを初めての方でも分かりやすいようにまとめて記載しました。また、「所有設備紹介」欄では、当センター所有のおもだった設備の全てに関して、概要・スペック・測定例などを掲載しました。つまり、この「センターたより」をご覧頂ければ、機器センターが一目でわかることを目指した紙面構成となっています。「こんな測定をしてみたいのだけれども」とお考えになった際にはちょっと覗いてみる、というようにご利用頂ければ幸いです。その他、「交流」欄では、利用者の方々へのアンケート結果の報告と、ユーザーの方々が自主的に開催されたワークショップについてのレポートを掲載しています。また、「研究紹介」欄にて、機器センターの設備を利用して進められた研究に関して、所内外の３名の研究者の方々にご紹介頂きました。設備利用の実際をご理解頂く上で恰好の記事ですので、是非、ご一読下さい。

構成員

機器センター長（併任）				
	大島康裕	光分子科学研究領域　教授	明大寺	研究棟 107
技術職員				
班長	山中孝弥	レーザー	明大寺	南実験棟 111
班長	高山敬史	寒剤（明大寺地区）	明大寺	極低温棟 103
主任	水川哲徳	寒剤（山手地区）	山　手	4 号館 204
主任	岡野芳則	微小結晶用 X 線回折装置、 大学連携研究設備ネットワーク	明大寺	南実験棟 111
	上田　正	レーザー、分光光度計等	明大寺	南実験棟 111
	牧田誠二	元素分析、質量分析等	山　手	4 号館 401
	藤原基靖	ESR、SQUID、X 線回折装置等	明大寺	極低温棟 102
	中野路子	NMR、熱分析装置等	山　手	4 号館 401
	齊藤　碧	電子顕微鏡、分光光度計等	明大寺	南実験棟 111
事務支援員				
	中川信代	施設利用対応等	明大寺	南実験棟 111
	太田明代	大学連携研究設備ネットワーク	明大寺	南実験棟 111

施設利用方法

１．概要

機器センターは、磁気・物性、化学分析、分子分光の研究に必要な種々の設備を保守・管理し、全国の大学等の研究者の研究を推進するため、それら設備を利用して頂ける施設利用を実施しております。各機器の使用料は、原則無料（所外からの利用者に限る）で、共同利用研究者宿泊施設（有料）もご利用頂けます。また、規定の範囲内ですが旅費も支給させて頂きます。

２．利用方法

２．１　機器利用の申込資格

以下に所属する研究者（但し、大学院博士課程後期在学中の者を含む ）が、当センターの機器の利用申請をすることができます。

- 国立・公立大学法人（高等専門学校を含む）
- 私立大学法人（　　　　〃　　　　）
- 国・公立研究所（独立行政法人を含む）等
- 所長が上記研究者と同等の研究能力を有すると認められた者

２．２　機器利用の流れ

当センターの機器を利用する場合の手順を、図1に示します。以下に、図1の流れに沿って説明を添えます。

⑴ 当センター技術職員へ問い合わせ

(a) 当センターを初めて利用される研究者の方は、利用申請書類提出の前に、センター技術職員宛に電話あるいはメールで利用希望機器、実験内容、利用希望日時等をお問い合わせ下さい。

≪問い合わせ先≫

E-mail： ic-pub@ims.ac.jp　　　TEL： 0564-55-7470

上記メールアドレスは、当センター技術職員全員に送られます。お問い合わせ内容に応じて、機器担当職員等から返信いたします。お電話の場合は、当センター事務職員が、内容をお伺いした上で、担当技術職員にお取次いたします。

(b) 当センターを利用されたことのある研究者の方は、次の申請書類の提出から手続きを進めて下さい。

⑵ 申請書類の提出

施設利用申請書を所属機関（部局）の長を通じて１部提出して下さい。申請書類は、http://www.ims.ac.jp/use/joint_syosiki.html の（F）施設利用・機器センター（様式6-1）からダウンロードして下さい。X線回折装置を利用する場合は、申込書と併せて放射線業務従事承認書（様式第4号）を提出して下さい（同アドレスからダウンロードできます）。

3．センターの利用方法

なお、利用申請は半期毎で随時受け付けておりますが、事務手続き上、申請が受理されてから採択通知が発送されるまでの間は利用できません（表1参照）。予めご承知おき下さい。

(1) 当センター技術職員へ問い合わせ（初めての方）

E-mail : ic-pub@ims.ac.jp
TEL : 0564-55-7470

(2) 申請書類の提出（随時）

申請書類⇒ http://www.ims.ac.jp/use/joint_syosiki.html
◎ 施設利用申込書 : (F) 施設利用・機器センター（様式6-1）
◎ 放射線業務従事承認書：（様式第4号）※X線回折装置利用の場合

≪ 送付先 ≫
〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中３８番地
自然科学研究機構　岡崎統合事務センター
総務部国際研究協力課　共同利用係
（TEL: 0564-55-7133）

採択通知発送（半月～１ヶ月）

(3) 採択通知

(4) 機器の予約

大学連携研究設備ネットワークの予約システムから予約
⇒ http://chem-eqnet.ims.ac.jp

(5) 宿泊手続き（宿泊の方）

共同利用研究者宿泊施設が利用できる⇒ http://www.occ.orion.ac.jp/lodge/
利用登録後、「ロッジ予約システム」から予約

(6) 書類の提出（該当者の方）

- 施設利用実施計画書
- 出張命令簿の写し
- 銀行振込口座登録依頼書
- 大学院生派遣書
- 学部学生派遣書
- 放射線管理区域立入申請書

≪ 提出先 ≫
機器センター施設事務室
E-mail : ic-office@ims.ac.jp
TEL : 0564-55-7470
FAX : 0564-55-7448

（２～３週間）

(7) 来所・機器利用

(8) 施設利用実施報告書の提出

書式 ⇒（word）http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.doc
（PDF）http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.pdf
≪ 提出先 ≫
機器センター長　　※提出期限：施設利用前期、後期終了後１ヶ月以内

図１　機器利用の流れ

表１　申請書提出から機器利用終了日まで

申請書提出日		採択期間		機器利用開始日	機器利用終了日
１日～15日	⇒	採択審査中は機器の利用ができません。	⇒	翌月１日から	申請書提出日に関わらず前期は９月30日まで後期は３月31日まで
16日～末日				翌月16日から	

≪ 申請書類の送付先 ≫

〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38番地

自然科学研究機構　岡崎統合事務センター

総務部国際研究協力課　共同利用係　(0564-55-7133)

⑶ 採択通知

提出して頂いた申請書類に不備がなければ、採択通知が送付されます。

なお、研究期間が半期を超える分については，次年度以降も新規公募手続に従って改めて申請書の提出が必要となります。

⑷ 機器の予約

採択通知を受け取られましたら来所計画を立て、機器の予約システムにアクセスして予約を行って下さい。予約システムのアドレスは以下の通りです。

≪ 大学連携研究設備ネットワーク ≫

http://chem-eqnet.ims.ac.jp　（利用方法については７ページ参照）

注）予約システムにログインするためには、アカウントが必要となります。ID をお持ちで無い方は、施設事務室（E-mail：ic-office@ims.ac.jp）までお問い合わせ下さい。

⑸ 宿泊手続き

宿泊を伴う場合は、共同利用研究者宿泊施設を利用できます。宿泊施設の利用を希望される時は「ロッジ予約システム」 で予約を行って下さい。

なお、宿泊施設 http://www.occ.orion.ac.jp/lodge/ から利用登録を行って頂く必要があります。その際、"関係研究室"は［機器センター(分)］・［機器センター施設利用「施設利用申込書」申請者］を選択し、ロッジの予約へ進んで下さい。

≪ お問い合わせ先 ≫

自然科学研究機構　岡崎統合事務センター

国際研究協力課共同利用係ロッジ担当　(0564-55-7138)

⑹ 必要書類の提出（来所前）

下記書類（表2）のうち、必要なものを期日までに提出してください。事務処理の円滑化のため、早期提出をお願いします。また、日程等変更が生じた場合は速やかにお知らせ下さい。

≪ 提出先 ≫

機器センター施設事務室　　TEL：(0564)55-7470　　FAX：(0564)55-7448

E-mail：ic-office@ims.ac.jp

3．センターの利用方法

表２　提出書類一覧

提出書類	提出が必要な方	提出期限
施設利用実施計画書	旅費請求される方の代表者	来所の２週間前
出張命令簿の写し※1	旅費請求される教職員の方	来所の２週間前
銀行振込口座登録依頼書	初めて旅費請求される方	来所の３週間前
大学院生派遣書※2	旅費請求される大学院生の方	来所の２週間前
学部学生派遣書※2	学部学生の方（来所ごと）	来所の２週間前
放射線管理区域立入申請書	放射線を利用される学部学生の方	来所の２週間前

※1 所属機関にて出張命令の手続きが困難な方は、施設事務室までお問い合わせ下さい。

※2 大学院学生、及び学部学生は、（財）日本国際教育支援協会の学生教育研究災害傷害保険（付帯賠償責任保険を含む）、又はこれと同等以上の保険に加入していることが来所の条件となります。

⑺ 来所・機器利用

来所の際は、以下の点に留意して下さい。

(a) 来所当日、守衛所で身分証明書を提示後、ネームプレートの交付を受け着用して下さい。

(b) 機器の利用は、原則的に申込者本人に使用して頂きますが、機器の使用目的を熟知していない方は機器担当職員が助言いたします。

(c) ロッジを予約された方は宿泊当日11：00 ～ 15：30までの間に、国際研究協力課共同利用係に来訪し、ロッジの鍵の受け取りと宿泊料金の支払いを済ませて下さい。

(d) 山手地区カードキーを希望される方は、平日8：30 ～ 17：15の間に、機器担当職員に申し出て下さい。その他の時間となる場合は、事前に施設事務室（E-mail：ic-office@ims.ac.jp）までご連絡下さい。

(e) 施設利用終了後は、使用ノート等に必要事項を記入の上、必ず機器担当職員に測定が終了した旨を報告して下さい。また、アンケートにもご協力下さい。

⑻ 施設利用実施報告書の提出

施設利用実施報告書を機器センター長へ提出して下さい。

提出期限は施設利用前期、後期が終了してから１ヶ月以内です。

書式は次のURLからダウンロードできます。

Word ⇒ http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.doc

PDF ⇒ http://ic.ims.ac.jp/tebiki/shisetsu_download/report.pdf

２．３　お問い合わせ先

- 機器センター施設事務室　⇒ 南実験棟1階 111
- 事務的なお問い合わせ　⇒ ic-office@ims.ac.jp，　TEL：(0564)55-7470
- 技術的なお問い合わせ　⇒ ic-pub@ims.ac.jp，　TEL：(0564)55-7470
- 「施設利用の手引き」　⇒ 機器センターHP（ http://ic.ims.ac.jp/index.html ）

大学連携研究設備ネットワーク利用方法

１．概要

大学連携研究設備ネットワーク（以下、設備ネットワーク）とは、「全国の各大学が所有する研究設備の相互利用･共同利用を推進し、将来の新しい共同研究の促進」を目的としたプロジェクトです。現在、参加機関として分子研（全国事務局担当）の他、国立大学 72 機関、公・私立大学 8 機関、公的研究機関 2 機関、民間企業 2 機関が登録され、国立大学等 66 機関の提供する 285 の設備が利用されています。

機器センターの設備はこの設備ネットワークに登録されており、予約も設備ネットワークの予約システムを通じて行って頂いております。ここでは、機器センターの設備利用を前提とした利用方法について説明します。

２．利用方法

２.１ ホームページ

設備ネットワークのホームページは以下の通りです。ここから予約システムにログインします。

ホームページアドレス： http://chem-eqnet.ims.ac.jp/

２.２ アカウント

予約システムを使う為にはアカウントが必要です。アカウントをお持ちでない場合は下記までお問い合わせください。

機器センター施設事務室　TEL ：(0564)55-7470
E-mail：ic-office@ims.ac.jp

なお施設利用申請者は、利用申請時に機器センター施設事務室で状況をチェックし登録方法等をご連絡しております。

(1) 所属機関が設備ネットワークに登録済みの場合 → 研究室登録・利用者登録の方法をご案内しますのでそれに従って登録手続をしてください。

(2) 所属機関が未登録の場合 → 臨時アカウントを発行しております。この臨時アカウントは分子研・機器センターの設備利用のみにお使いください。

２.３ 利用の流れ

(1) 予約

※ 利用者自身のアカウントで予約を行ってください。ただし、施設利用の場合は申請代表者に、協力研究の場合は所内受入担当者に、予約を行ってもらうようにして下さい。

(a) 予約システム（http://chem-eqnet.ims.ac.jp/）にログインし、利用する設備を設備検索画面で検索してください（図 1）。

3．センターの利用方法

(b)　設備詳細画面の [相互利用予約] をクリックしてください（図 2）。

(c)　利用日時･予算区分（運営費交付金）を選択し､[予約確認] をクリックしてください（図 3）。続いて確認画面の［予約］をクリックしてください。

図１　設備検索

図２　設備詳細画面

図３　予約テーブル

⑵ 予約の確認、修正、取消

予約状況確認画面で現在の予約状況の確認、および修正・取消が出来ます（図4）。

「承認待ち」：設備管理者が予約を確認中です。

「予約中」　：設備の利用が出来る状態です。

ID	設備・設備コード	所属	予約期間	状態	操作
共 10586	600MHZ 核磁気共鳴装置 （日本電子(株)・JNM−ECA型） S-HU-B-B-B	北海道大学仮想部局B 仮想研究室B仮想専攻B	2011/11/15 09:00 ~ 2011/11/16 09:00	承認待ち	修正 取消
共 10582	透過型電子顕微鏡 JEOL(株)製 JEM-2101F S-MIT-B-B-B	室蘭工業大学仮想部局B 仮想研究室B仮想専攻B	2011/11/14 10:00 ~ 2011/11/14 15:00	予約中	修正 取消
共 10580	透過型電子顕微鏡 JEOL(株)製 JEM-2101F S-MIT-B-B-B	室蘭工業大学仮想部局B 仮想研究室B仮想専攻B	2011/10/04 10:15 ~ 2011/10/04 10:30	完了	
共 10581	透過型電子顕微鏡 JEOL(株)製 JEM-2101F S-MIT-B-B-B	室蘭工業大学仮想部局B 仮想研究室B仮想専攻B	2011/10/04 10:00 ~ 2011/10/04 10:15	キャンセル	

図４　予約状況

２．４ アカウントについて

⑴ アカウントの変更

アカウント（ユーザー ID、パスワード）は、ログイン後、ユーザー情報修正画面から、随時変更出来ます。臨時アカウントの場合、ランダムな英数字で ID が割り当てられますので適宜変更してご利用ください。

⑵ アカウントを忘れた方へ

ID・パスワードを忘れてしまった場合は、ログイン窓にある「ID、パスワードを忘れた方はこちら」のリンクをクリックして下さい（図5）。設定ページでメールアドレスと名前を入力するとシステムからメールが届きます。ID はメールに記載されています。パスワードは再設定用ページの URL が記載されていますので記載 URL にアクセスしてパスワードを再設定して下さい。

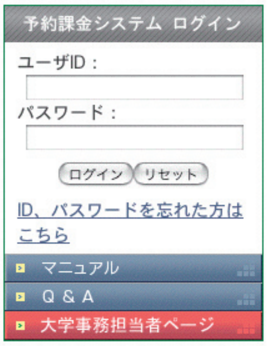


図５　ログイン窓

※　予約システムの操作の詳細はマニュアルをご覧ください。

（マニュアル URL：http://chem-eqnet.ims.ac.jp/manuals/）

液体ヘリウム利用方法

現在、明大寺地区のヘリウム液化機が故障中のため、液体ヘリウムの汲み出しができません。そのため、暫定的な利用方法として、予め液体ヘリウム充填済みのベッセルを何台か用意させて頂き、ベッセルの持ち出し及び返却で液体ヘリウムをご利用頂くシステムをとっております。皆様方には、大変ご不便をお掛けし申し訳ございません。

以下では、現在の暫定的な利用方法を中心に記しておきます。その他、利用規程や液体ヘリウム取り扱い上の注意等につきましては、機器センターホームページ内の液体ヘリウム利用者のためのマニュアル http://ic.ims.ac.jp/kiki/He_user_manual2008.pdf　に詳しく書かれておりますので、ご参照頂ければ幸いです。

なお、平成23年11月から新しいヘリウム液化機が稼働予定です。新液化システム稼働後の液体ヘリウム供給方法については別途ご案内します。

山手地区での液体ヘリウムご利用方法については以下の「山手地区液体ヘリウム利用方法」をご参照ください。

１．液体ヘリウム利用の前に

- 液体ヘリウム使用者は、「液体ヘリウム利用者講習会」を受講し、液体ヘリウム利用者として登録すること。（必要があれば「液体ヘリウム利用者講習会」は随時行う）
- 実験室のヘリウム回収配管を利用する場合、早めに機器センターの寒剤担当者に連絡すること。

２．明大寺地区液体ヘリウム利用方法

⑴ 設置場所：極低温棟１階105室

⑵ ベッセル持ち出し手順

- 所定の場所にあるベッセルを手前から順に持ち出す。
- 備え付けの「ベッセル持ち出し・返却入力用パソコン」の画面の「持出」にタッチする。
- スキャナーでユーザーコードを読み取り、次に容器コードを読み取り、「確認」にタッチする。
- ベッセルを持ち出す。

⑶ ベッセルの返却手順

- ベッセルをロードセル中央に載せる。
- パソコンの画面の「返却」にタッチし、スキャナーで容器コードを読み取り、「計量」にタッチする。
- ベッセルを返却場所に置き、回収配管につなぐ。
- 返却完了。

3．山手地区液体ヘリウム利用方法

(1) 設置場所：山手4号館207号室

(2) ベッセル持ち出し手順
- 所定の場所にあるベッセルを持ち出す。
- 液体ヘリウム自動計量装置のコントローラー付属のスキャナーでユーザーコード及び容器コードを読み取る。
- ベッセルをロードセルに載せる。
- 「持出」ボタンを押し、ベッセルを持ち出す。

(3) ベッセルの返却手順
- ベッセルをロードセル中央に載せる。
- スキャナーで、ユーザーコード及び容器コードを読み取る。
- 「返却」ランプが点滅するので、「現在量」の表示が安定したら「返却」ボタンを押す。
- 容器を返却場所に置き、回収配管につなぐ。
- 返却完了。

4．異常時

異常時は、直ちに機器センター寒剤担当者（明大寺地区：内線：7471または4553、携帯：090-4082-6162、山手地区：内線：5516、携帯：090-9025-1928）に連絡すること。

5．その他

- 供給可能時間は、平日午前9時～午後5時までである。
- 研究室で所有するベッセルも上記方法で利用可能である。
- 使用期間の長期化は、貸し出し容器の不足が発生し液体ヘリウムの供給に支障が出るため、容器はなるべく早めに返却すること。
- 液体ヘリウムは必ず5L以上残した状態で返却すること。
- ヘリウムの回収ロスが直接供給価格に反映されるため、蒸発ガスの回収100%を心がけること。
- 回収ガスに、なるべく空気を混入させないように十分注意すること。
- 液体ヘリウム供給価格：平成22年度後期　1L当たり192円

液体窒素利用方法

液体窒素の汲み出しは、セルフサービス及び自動供給・自動計量です。液体窒素に関しては、大学で死亡事故もあり、ユーザーが液体窒素を安心して利用するためには、単に供給装置の利用講習だけでなく液体窒素自体の安全教育も重要です。

明大寺地区液体窒素利用者のためのマニュアルは、機器センターホームページ http://ic.ims.ac.jp/kiki/N2_user_manual2011.pdf　にあります。当マニュアルには、分子研における液体窒素汲み出しの手順だけでなく、液体窒素を取り扱う上での注意点や液体窒素容器の種類と使用方法についても詳細に書かれておりますので、是非ご参照ください。

なお、山手地区での汲み出し手順は明大寺地区と少し異なりますので、以下の「山手地区液体窒素汲み出し手順」の項をご覧下さい。

以下では、要点を抜粋し、簡単に記しておきます。

１．特に注意すべき点

- 凍傷を防ぐ：保護眼鏡、革手袋を使用すること。
- 酸欠を防ぐ：実験室内の換気に注意すること。
- 爆発を防ぐ：容器を密封しないこと。

２．液体窒素容器について

- 容器には開放型と密封型があり、密封型を使用するときは取扱説明書を良く読んでおくことが必要である。
- 容器を購入する場合、あらかじめ供給が可能な容器かどうかを寒剤担当者に確認すること。
- 容器は登録しなければ使用できない。登録した容器には容器バーコード(ベッセルバーコード)が発行される。

３．液体窒素汲み出しの前に

- 毎年年度初めに実施される「液体窒素利用者講習会」に参加申請し、受講する。この時受講できなかった人は後日随時液体窒素利用者講習を実施するので寒剤担当者に連絡する。
- 受講修了者にはユーザーバーコードが発行される。

４．明大寺地区液体窒素汲み出し手順

⑴ 汲み出し場所

- 化学試料棟２階入り口の渡り廊下

⑵ 手順

- 容器をロードセルに載せフレキシブルチューブを挿入する。(革手袋着用のこと)
- ベッセルバーコードとユーザーバーコードをバーコードリーダーで読み取る。
- 操作画面上の「START」にタッチすると充填が開始する。満量充填でも必要量充填でも可能。

- 充填終了時、電子ブザーが鳴る。
- 容器をロードセルから降ろすと電子ブザーが止まる。

⑶ 注意

異常時は緊急閉止弁を閉め、直ちに緊急時連絡先（内線：7471 または 4553、携帯：090-4082-6162）に連絡すること。

⑷ その他

- 汲み出しの時間は、原則平日午前 9 時～午後 5 時までである。
- 無登録の所外研究者（液体窒素利用者講習会未受講者）が液体窒素の汲み出しを行う場合は、「液体窒素利用者講習会」受講修了者立ち会いのもとで行うこと。
- 液体窒素供給価格：平成 22 年度後期　1L 当たり 71 円（明大寺地区）

５．山手地区液体窒素汲み出し手順

⑴ 汲み出し場所

- 山手 4 号館 2 階液体窒素供給室

⑵ 手順

- 容器をロードセルに載せフレキシブルチューブを挿入する。（革手袋着用のこと）
- 容器バーコードとユーザーバーコードをコントローラー付属のバーコードリーダーで読み取る。
- コントローラーの「開始」ボタンが点滅する。
- 「開始」ボタンを押すと充填が開始する。
- 充填途中で止めたいときは「停止」ボタンを押す。
- 充填終了時、電子ブザーが鳴る。
- 容器をロードセルから降ろすと電子ブザーが止まる。

⑶ 注意

- 異常時は直ちに緊急時連絡先（内線：5516、携帯：090-9025-1928）に連絡すること。

⑷ その他

- 汲み出しの時間は、原則午前 7 時～午後 7 時までである。
- 「液体窒素取り扱い講習」を受けていない人は、汲み出すことはできない。
- エレベーターに人と液体窒素容器とを同乗させてはいけない。
- 液体窒素供給価格：平成 22 年度後期　1L 当たり 79 円（山手地区）

小型貸出機器利用方法

１．概要

小型貸出機器として、各種実験に利用できる汎用性の高いものを 121 台保有しています。共同利用機関であり流動性も高い分子科学研究所においては、一時的に使用できる機器を備えておくことは、無駄な投資を防ぐ意味でも有用であるといえます。例えば、共通性のある機器として電源・ボックスカー・発振器・エレクトロメーターなどがあり、光スペクトラムアナライザー・オシロスコープ・分光器などの高価なものも備えています。所内の方のみの貸出とさせて頂いておりますが、所外の方でも施設利用や協力研究等の実験の際に、利用して頂くことは可能です。

２．利用方法

利用の手続きについては、小型貸出機器専用の利用・予約システム http://haruka.ims.ac.jp/kogata/yoyaku/kogatayoyaku.htm　から、クリック操作で簡単に行えるようになっています（図１参照）。画面の内容に従って進んで頂ければ、機器の予約や利用の手続き、検索閲覧ができます。既に利用、あるいは予約されている機器の場合であっても、同様に手続きをして頂ければ利用して頂けるよう、当センターでできる限り日程調整をさせて頂きます。貸出期間については、原則２週間とさせて頂いていますので、返却予定日を設定される方は利用開始日から２週間以内の日を入力してください。返却予定日が不明な場合等は、「継続使用を希望」と設定して頂ければ新たな予約が入るまで継続して利用できるようにしています。但し、利用期間が２週間以上経過していた場合、新たな予約が入った時点で、できる限り速やかに返却して頂くようお願いしております。返却の際も、同ページから返却手続きが行うことができます。また、本予約システムをご利用頂くほかに、お電話やメール、或いは直接声を掛けてご連絡頂いても構いません。なお、小型貸出機器は、レーザーセンター棟 201 室の所定の場所に保管しており、利

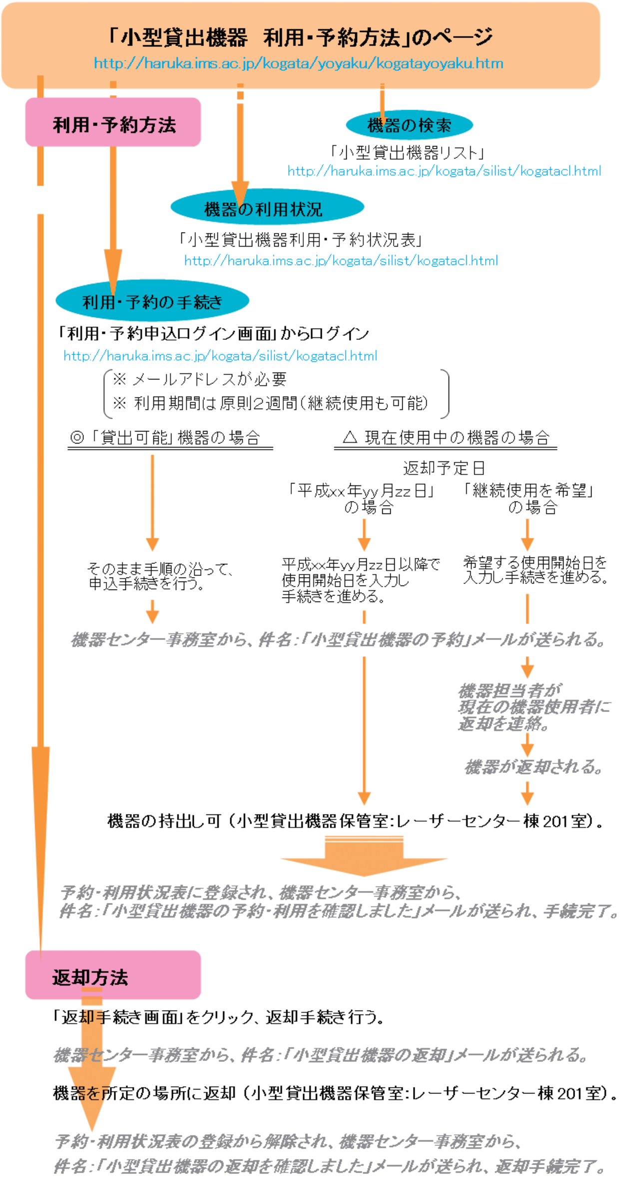


図１：利用・予約・返却方法の手順

用の際の機器の持ち出し、及び返却は、利用者自身にお願いしています。参考までに、小型貸出機器のリスト（機器名別）を表１に示します。詳細は、
http://haruka.ims.ac.jp/kogata/silist/kogatacl.html　をご参照下さい。

表１　小型貸出機器　機器名別リスト

機器名	台数	機器名	台数
ロックイン増幅器	6	波長較正用水銀ランプ	1
ボックスカー積分器	23	デジタルフォトメーター	1
広帯域前置増幅器	4	パルスウェーブメーター	1
高速電流増幅器	1	光スペクトラムアナライザー	1
スペクトル解析装置	1	ストレージオシロスコープ	3
ユニバーサルカウンター	1	デジタルオシロスコープ	7
スペクトラムアナライザー	1	オシロスコープ用ポラロイドカメラ	2
関数信号発信器	1	サンプリングユニット	1
ファンクションジェネレーター	1	オシロスコープ用高圧プローブ	1
ファンクションシンセサイザー	1	アンプユニット	2
Synthesized Sweeper	1	時間軸ユニット	1
任意波形発生器	1	直流定電圧／定電流電源	5
パルスジェネレーター	1	2 出力直流定電圧電源	1
デジタルディレイジェネレーター	6	直流安定化電源	1
デジタルマルチメーター	6	定電圧電流電源	1
エレクトロメーター	1	高圧安定化電源	13
ミニマルチメーター	1	X-Y-t 記録計	2
高感度デジタルボルトメーター	1	データロガー	1
デジタル温度計	1	時間軸較正器	1
シングルモノクロメーター	2	シングル チャンネル アナライザー	1
水銀ランプ	1	パルスカウンター	2
キセノンランプ	1	増幅器	1
重水素ランプ	1	タイミングフィルター増幅器	1
ライトチョッパー	1	C.F. ディスクリミネーター	1
分光光度計波長較正用ランプセット	1	フラックスゲート型磁力計	1
標準ハロゲンランプ	1	NMR ガウスメータ	1

サンプル準備室利用方法

1．概要

機器センター設備の利用時、測定可能な状態での試料持ち込みを推奨しますが、来所後に試料調整や準備が必要な場合、サンプル準備室（明大寺地区・極低温棟 201 号室）をご利用頂けます。

2．利用方法

- 利用の都度、ノートに記入をお願いします。
- 予約制ではありませんが、利用予約が必要な場合は、担当者までご連絡下さい。
- 長時間場所を離れる場合や、危険物等がある場合は、付箋等で分かるようにして下さい。
- 整理整頓を心がけて下さい。
- 廃液処理は各自で行って下さい。

3．設置設備

- 真空ライン（自作、[真空度]（RP）～ 3 Pa、（DP）～ 10^4 Pa、[接続]TS15/25、ϕ 6 mm 管）
- ドラフトチャンバー（Yamato KFC2180）
- グローブボックス（IUCHI、ガス置換可能、真空引き不可）
- 定温恒温乾燥機（EYELA NDO-400）
- 超音波洗浄機（アズワン US-1R）
- 天秤（島津 UW620H）

真空ライン

ドラフトチャンバー

平成22年度施設利用採択課題一覧

【前期】

整理番号	所　属	職　名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
1	東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津　貴城	有機色素—無機複合材料の構成要素としての金属錯体の磁性測定	SQUID 型磁化測定装置
2	法政大学 生命科学部	教授	緒方　啓典	新規ナノマアテリアルの電子物性研究	電子スピン共鳴装置　ESR, 飛行時間型質量分析装置　Voyager DE-STR
3	新潟大学 工学部	准教授	太田　雅壽	希土類イオン付活蛍光体における希土類イオンの価電子状態の特定	電子スピン共鳴装置　ESR
4	名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野　克彦	新規なキャリア輸送材料の合成と電子デバイスへの応用	単結晶 X 線回折装置 CCD 型 ミクロ単結晶 X 線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3 粉末X線回折装置　Rigaku RINT-UltimaIII
5	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本　勝宏	重合反応誘起相分離による構造形成過程と構造解析に関する研究	走査型熱解析計　TA Instruments DSC2920
6	富山大学 大学院医学薬学研究部	助教	岡　芳美	ベシクル中でのコレスレロールの化学反応を利用したミクロ構造（ラフト構造）の変化	電子スピン共鳴装置　ESR, 示差走査カロリメトリー /MicroCal VP-DSC
7	岐阜大学 工学部	教授	嶋　睦宏	Co- P d ナノ細線、Co/Pt ナノ粒子の磁性	SQUID 型磁化測定装置
8	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	安達　信泰	希土類磁性薄膜に関する磁気異方性に関する研究	SQUID 型磁化測定装置 電子スピン共鳴装置　ESR
9	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本　史郎	準周期系物質におけるＹｂの価数揺動	SQUID 型磁化測定装置
10	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口　眞人	固相メカノケミカル反応を応用した木質セルロースの高機能化	電子スピン共鳴装置　ESR
11	愛媛大学 大学院理工学研究科	助教	白旗　崇	新規拡張型電子供与体による機能性有機結晶の構造と物性に関する研究	単結晶 X 線回折装置 CCD 型 SQUID 型磁化測定装置 電子スピン共鳴装置　ESR
12	東京工業大学 有機・高分子物質専攻	助教	芦沢　実	新規な機能性有機分子の構造解明	単結晶 X 線回折装置 CCD 型／ Rigaku MERCURY CCD
13	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	准教授	小林　本忠	ピセン化合物の構造と物性	粉末X線回折装置　Rigaku RINT-UltimaIII, 電子スピン共鳴装置　ESR,SQUID 型磁化測定装置
14	東京理科大学 理学部第一　応用化学科	講師	根岸　雄一	チオラート保護二成分複合金属クラスターの構造解析	単結晶 X 線回折装置 CCD 型 イメージングプレート型／ Rigaku R-AXIS IV
15	兵庫県立大学 大学院工学研究科	准教授	北村　千寿	微小結晶の X 線結晶構造解析	イメージングプレート型／ Rigaku R-AXIS IV , 単結晶 X 線回折装置 CCD 型
16	秋田工業高等専門 物質工学科	准教授	丸山　耕一	酸化物磁性体－ポリマー複合膜の磁気特性に関する検討	電子スピン共鳴装置　ESR, 粉末X線回折装置　Rigaku RINT-UltimaIII

4．平成22年度施設利用採択課題一覧

整理番号	所　属	職　名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
17	秋田工業高等専門 物質工学科	准教授	丸山　耕一	ランコンコバルト化合物の磁気特性に関する検討	電子スピン共鳴装置　ESR, 走査型熱解析計 TA Instruments　DSC2920
18	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身　稔	有機ドナーを配位子とする混合原子価銅錯体の結晶構造解析	ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3
19	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身　稔	キラル一次元ロジウム（Ｉ）－セミキノナト錯体の磁気特性の解明	SQUID 型磁化測定装置
20	豊橋技術科学大学 環境・生命工学系	助手	藤澤　郁英	芳香族環状四量体複合体のＸ線結晶構造解析	単結晶Ｘ線回折装置 CCD 型
21	九州大学 先導物質科学研究所	助教	金川　慎治	相転移を示すＣｏ錯体の結晶構造解析	ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3
22	京都大学 大学院理学研究科	准教授	馬場　正昭	コロネン分子の高分解能レーザー分光	エキシマー励起色素レーザー /Compex Pro 110
23	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	圷　広樹	有機伝導体の微小結晶の精密構造解析	ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3
24	大阪市立大学 理学研究科	准教授	塩見　大輔	有機ラジカル磁性体の磁気異方性	SQUID 型磁化測定装置
25	大阪大谷大学 薬学部	教授	谷本　能文	Belousov-Zhabotinsky 反応の磁場効果	電子スピン共鳴装置　ESR
26	東邦大学 医学部　化学研究室	准教授	大胡　惠樹	テトラピロール類鉄（Ⅲ）錯体の磁気的性質に関する研究	電子スピン共鳴装置　Bruker　E500/ EMX Plus, SQUID 型磁化測定装置 可視紫外分光光度計 ／ Hitachi U-3500
27	北海道大学 電子科学研究所	准教授	中林　孝和	蛍光タンパク質の発色団のモデル化合物のラマンスペクトル測定	ラマン分光分析装置／日本分光 NR-1800 型

【後期】

整理番号	所　属	職　名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
1	東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津　貴城	有機無機複合材料を構成する３ｄ－４ｆ金属錯体の磁性測定	SQUID 型磁化測定装置
2	豊橋技術科学大学 環境・生命工学系	助手	藤澤　郁英	芳香族環状四量体複合体のＸ線結晶構造解析	単結晶Ｘ線回折装置 CCD 型
3	名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野　克彦	新規なキャリア輸送材料の合成と電子デバイスへの応用	単結晶Ｘ線回折装置 CCD 型 ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3 粉末Ｘ線回折装置　Rigaku RINT-UltimaIII
4	岐阜大学 工学部	教授	嶋　睦宏	Co-Ｐｄナノ細線、Co/Pt ナノ粒子、Ｎｉ-Ｚｎフェライト複合材の磁性	SQUID 型磁化測定装置
5	新潟大学 工学部	准教授	太田　雅壽	希土類イオン付活蛍光体における希土類イオンの価電子状態の特定	電子スピン共鳴装置　ESR
6	名古屋大学 大学院工学研究科	助教	廣戸　聡	新しい非局在化型π共役有機ラジカルの開発およびスピン状態の解明	電子スピン共鳴装置　ESR
7	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	安達　信泰	希土類磁性薄膜における垂直および面内磁気異方性	SQUID 型磁化測定装置 電子スピン共鳴装置　ESR

4．平成22年度施設利用採択課題一覧

整理番号	所　属	職　名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
8	東京工業大学 ソリューション研究機構	教授	半田　宏	抗炎症剤とそれに結合する因子との相対的親和性の評価に関する研究	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200
9	東京工業大学 ソリューション研究機構	研究員	実近　翔	抗多発性骨髄腫薬と催奇形性標的因子との相対的親和性に関する研究	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200
10	北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本　史郎	正 12 角形準結晶および近似結晶の磁気秩序	SQUID 型磁化測定装置
11	大阪大谷大学	教授	谷本　能文	Belousov-Zhabotinsky 反応の磁場効果	電子スピン共鳴装置　ESR
12	富山大学 大学院医学薬学研究部	助教	岡　芳美	ベシクル中でのコレスレロールの化学反応を利用したミクロ構造（ラフト構造）の変化	電子スピン共鳴装置　ESR, 等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200, 示差走査カロリメトリー /MicroCal VP-DSC
13	静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口　眞人	メカノケミカル反応を応用した微結晶セルロースの高機能化について	電子スピン共鳴装置　ESR
14	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	准教授	小林　本忠	アルカリ金属ドープピセン化合物のＸ線回折と磁気特性	粉末Ｘ線回折装置　Rigaku RINT-UltimaII, 電子スピン共鳴装置　ESR,SQUID 型磁化測定装置
15	九州大学 先導物質科学研究所	助教	金川　慎治	ＬＩＥＳＳＴ現象を示すＣｏ錯体における光誘起準安定状態の結晶構造解析	ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3
16	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本　勝宏	フッ素系高分子材料の階層構造解析に関する研究	走査型熱解析計　TA Instruments DSC2920
17	東京大学 大学院理学系研究科	教授	大越　慎一	新規機能性磁性材料のスピン状態および磁気状態の観測	電子スピン共鳴装置　ESR
18	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	船橋　靖博	籠型の配位子内部空間に展開する多角金属中心構造	SQUID 型磁化測定装置 , 電子スピン共鳴装置　ESR
19	東京工業大学 有機・高分子物質専攻	助教	芦沢　実	新規な機能性有機半導体分子の結晶構造解明	単結晶Ｘ線回折装置 CCD 型
20	首都大学東京 大学院理工学研究科	准教授	藤田　渉	分子性磁性物質の構造と磁気相転移に関する研究	ミクロ単結晶Ｘ線回折装置　Rigaku 4176F07/MERCURY CCD-3, 示差走査カロリメトリー /MicroCal VP-DSC
21	福井大学 工学部電気・電子工学科	教授	福井　一俊	Ⅲ－Ｖ窒化物半導体の中性欠陥の解析	電子スピン共鳴装置　ESR
22	九州大学 大学院農学研究院	助教	中島　崇	リボ核タンパク質複合体酸素リボヌクレアーゼＰの蛋白質核酸相互作用の熱力学的解析	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200
23	秋田工業高等専門 物質工学科	准教授	丸山　耕一	フェライト磁性体 / 誘導体の磁気特性に関する検討	電子スピン共鳴装置　ESR, 粉末Ｘ線回折装置 Rigaku RINT-UltimaII
24	秋田工業高等専門 物質工学科	准教授	丸山　耕一	ランコンコバルト化合物の磁気特性に関する検討	電子スピン共鳴装置　ESR, 走査型熱解析計　TA Instruments　DSC2920
25	名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	小野　晋吾	フッ化物レーザー材料開発に関する研究	高感度蛍光分光光度計 ／ SPEX Fluorolog3-21
26	九州大学 大学院薬学研究院	助教	白石　充典	アデノシン受容体－阻害剤相互作用の熱力学的解析	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200
27	熊本大学 発生医学研究所	助教	江崎　雅俊	AAA タンパク質による ATP 加水分解の分子機構の解明	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200

4．平成22年度施設利用採択課題一覧

整理番号	所　属	職　名	提案代表者	研究課題	利用研究設備
28	農業・食品産業技術研究機構 畜産草地研究所	主任研究員	横山　浩	微生物活性を利用したバイオマスの資源化に向けた基礎検討	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200
29	熊本大学 発生医学研究所	教授	速水　真也	相転移化合物における相転移前後の構造解明	粉末X線回折装置　Rigaku RINT-UltimaII
30	生理学研究所 脳形態解析研究部門	准教授	田渕　克彦	シナプスタンパク質のフォールディングが精神機能に及ぼす作用の検出	等温滴定カロリメトリー /MicroCal iTC200, 示差走査カロリメトリー /MicroCal VP-DSC
31	広島大学 大学院理学研究科	教授	井上　克也	新規有機－無機ハイブリッドキラル磁性体およびマルチフェロイックス物質の磁性	電子スピン共鳴装置　ESR, SQUID 型磁化測定装置
32	島根大学 総合理工学部	准教授	池上　崇久	ランタン型ルテニウム（Ⅱ、Ⅲ）二核錯体の磁気的挙動	電子スピン共鳴装置　ESR
33	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身　稔	キラル一次元ロジウム（Ⅰ）－セミキノナト錯体の磁気特性の解明	SQUID 型磁化測定装置

【設備の表記について】
＊単結晶 X 線回折装置 CCD 型　：　CCD-1　または　CCD- 2
＊ SQUID 型磁化測定装置　：　MPMS-7　または　MPMS-XL7

平成22年度採択者実施状況

所　　属	職　名	氏　名	利用回数
東京理科大学 理学部第二部化学科	講師	秋津　貴城	2
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	圷　広樹	1
東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻	助教	芦沢　実	2
名古屋工業大学 ｾﾗﾐｯｸｽ基盤研究ｾﾝﾀｰ	准教授	安達　信泰	9
北海道大学 電子科学研究所	准教授	中林　孝和	2
島根大学 総合理工学部	准教授	池上　崇久	4
広島大学 大学院理学研究科	教授	井上　克也	2
熊本大学 発生医学研究所	助教	江崎　雅俊	1
東邦大学医学部　化学研究室	准教授	大胡　惠樹	10
東京大学 大学院理学系研究科	教授	大越　慎一	34
新潟大学 工学部	准教授	太田　雅壽	5
富山大学 大学院医学薬学研究部	助教	岡　芳美	30
名古屋工業大学 大学院工学研究科	助教	小野　克彦	2
名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	小野　晋吾	3
北海道大学 大学院工学研究科	助教	柏本　史郎	6
九州大学 先導物質科学研究所	助教	金川　慎治	2
兵庫県立大学 大学院工学研究科	准教授	北村　千寿	2
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	准教授	小林　本忠	50
京都大学 大学院理学研究科	大学院生	小若　泰之	10
静岡県立大学 環境科学研究所	教授	坂口　眞人	17
東京工業大学 有機・高分子物質専攻	助教	実近　翔	1
大阪市立大学 理学研究科	准教授	塩見　大輔	1
岐阜大学 工学部	教授	嶋　睦宏	18
九州大学 大学院薬学研究院	助教	白石　充典	1
愛媛大学 総合化学研究支援ｾﾝﾀｰ	助教	白旗　崇	1
大阪大谷大学 薬学部	教授	谷本　能文	17
九州大学 大学院農学研究院	助教	中島　崇	2
東京理科大学 理学部第一応用化学科	講師	根岸　雄一	1
京都大学 大学院理学研究科	准教授	馬場　正昭	4
千葉大学大学院 薬学研究院	教授	速水　真也	1
福井大学 工学部電気電子工学科	教授	福井　一俊	1
豊橋技術科学大学 環境・生命工学系	助手	藤澤　郁英	24
首都大学東京 大学院理工学研究科	准教授	藤田　渉	7
名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	船橋　靖博	3
秋田工業高等専門学校 物質工学科	准教授	丸山　耕一	2
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	助教	満身　稔	3
名古屋工業大学 大学院工学研究科	准教授	山本　勝宏	5
農業・食品産業技術研究機構 畜産草地研究所	主任研究員	横山　浩	1
総　　計			287

所有設備一覧

▼ 所内専用設備

分類名／型式	設置場所	担当者
1.電子スピン共鳴装置		
Bruker EMX Plus	極低温棟 002	藤原
Bruker E500	極低温棟 001	藤原
Bruker E680	極低温棟 001	藤原
2.SQUID 型磁化測定装置		
Quantum Design MPMS-7	極低温棟 006	藤原
Quantum Design MPMS-XL7	極低温棟 006	藤原
3.単結晶 X 線回折装置		
Rigaku MERCURY CCD-1･R-AXIS Ⅳ	南実験棟 B04	藤原
Rigaku MERCURY CCD-2	南実験棟 B04	藤原
微小結晶 /Rigaku MERCURY CCD-3	南実験棟 B04	岡野
4.粉末 X 線回折装置		
Rigaku RINT-UltimaII	山手 3 号館 1 階 X 線回折測定室	藤原
5.熱分析装置		
MicroCal VP-DSC	山手 4 号館 101	中野
MicroCal iTC200	山手 4 号館 101	中野
TA Instruments TGA2950 SDT2960 DSC2920	極低温棟 010	藤原
6.マトリックス支援レーザー脱離イオン化 - 飛行時間型質量分析計		
Applied Biosystems Voyager DE-STR	山手 4 号館 403	牧田
7.有機微量元素分析装置		
▼Yanaco CHN コーダー MT-6	山手 4 号館 404	牧田
8.蛍光 X 線分析装置		
▼JEOL JSX-3400RII	南実験棟 101	齊藤
9.核磁気共鳴装置		
JEOL JNM-ECA600	山手 5 号館 予備測定室	中野
JEOL JNM-LA500	山手 4 号館 408	中野
▼JEOL JNM-ECS400	山手 4 号館 408	中野
10. ピコ秒レーザー		
Spectra-Physics, Quantronix Millennia-Tsunami, TITAN-TOPAS	実験棟 B08	上田
11.ナノ秒レーザー		
エキシマー励起色素レーザー /Coherent, Lambda Physik Compex Pro 110, LPD3002	レーザー棟 103	山中
Nd:YAG 励起 OPO レーザー /Spectra-Physics, Lambda Physik GCR-250, Scanmate OPPO	レーザー棟 102	山中
フッ素系エキシマーレーザー /Lambda Physik Compex 110F	レーザー棟 105	山中
12. 蛍光分光光度計		
HORIBA SPEX Fluorolog 3-21	南実験棟 101	上田

13. 円二色性分散計		
JASCO J-720WI	山手４号館 406	牧田
14. 可視紫外分光光度計		
Hitachi U-3500	南実験棟 101	上田
15. 顕微ラマン分光装置		
RENISHAW inVia Reflex	南実験棟 101	齊藤
16. 超伝導磁石付希釈冷凍機		
▼Oxford Kelvinox 400	極低温棟 004	藤原
17. 低温冷媒の供給設備		
ヘリウム液化システム（187 リットル / 時間）	極低温棟 104	高山
液体ヘリウム自動供給装置	極低温棟 105	高山
液体ヘリウム貯槽（4000 リットル）	極低温棟 105	高山
液体窒素自動供給装置	化学試料棟前渡り廊下	高山
全自動ヘリウム液化機（40 リットル / 時間）	山手４号館	水川
液体ヘリウム貯槽（5000 リットル）	山手４号館	水川
液体窒素貯槽	山手４号館	水川
液体窒素自動供給装置	山手４号館 209	水川
ヘリウム回収ライン	各実験室	高山 水川

電子スピン共鳴装置

概要

電子スピン共鳴（ESR）装置は、不対電子（電子スピン）をプローブとした分光装置である。静磁場中に置かれた電子スピンのエネルギー準位はいくつかに分裂し、一定のマイクロ波を加えながら静磁場を掃引すると、このエネルギー差に相当する磁場で共鳴が起こる。この共鳴磁場や吸収強度などの観測から、電子スピンを持つ原子や分子の量、構造、電子状態などに関する情報が得られる。ESR装置は、有機ラジカルや遷移金属などを含む物質の物性研究の他にも、放射線や酸化などにより不対電子が生じた岩石や食品の評価、触媒や重合反応などのプロセス追跡にも利用される。

設備紹介（EMX Plus、E500）　担当）藤原　基靖

メーカー：Bruker
型　　式：EMX Plus
導入年度：平成17年度
（主な仕様）

周波数	X-band（～9.4 GHz）
マグネット	-5 mT～1.45 T
共振器	高感度（Q～9000） デュアルモード 二重矩形、光透過
温度可変	（ESR900）3.8～300 K （ER4131VT）100～300 K［LN2］ RT～500 K［Air］
オプション	テスラメーター ゴニオメーター 光照射

メーカー：Bruker
型　　式：E500
導入年度：平成10年度
（主な仕様）

周波数	X-band（～9.4 GHz）
共振器	※EMXと共用
温度可変	（ESR900）3.8～300 K （ESR910）1.5～300 K
周波数	Q-band（～34 GHz）
温度可変	4～300 K（CF935）

（共通部）

マグネット	-5mT～1.45T
オプション	テスラメーター ゴニオメーター 光照射、CW時間分解測定

特徴

- EMXでは、磁場・シグナル強度ともに24bit対応で高解像度測定が可能です。
- E500では、パルスYGAレーザーを用いたCW時間分解測定が可能です。またX-bandに加えQ-bandでの高分解能測定も可能です。
- X-bandでは、高感度、デュアルモード（許容および禁制遷移の観測）、二重矩形（定量およびg値較正）、光透過の各種共振器を、測定に応じて選択でき、温度可変測定にも対応しています。

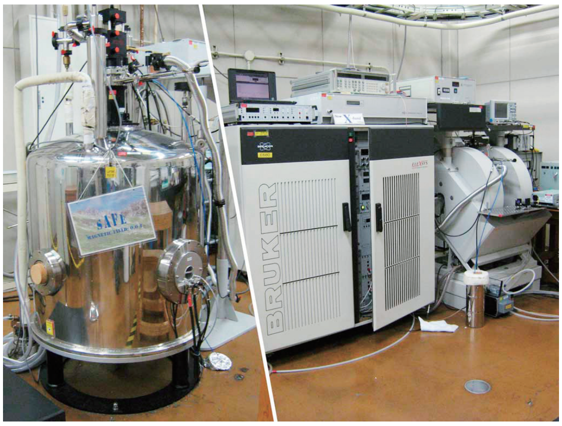
測定方法

- 粉末、液体の場合は、石英管（X-band：外径φ 4 mm、長さ250 mm、Q-band：外径φ 2 mm、長さ100 mm）に試料を封入します。
- 単結晶の場合は、少量のアピエゾンNグリースで石英棒に固定します。

備考

毎月マシンタイム打合会にて、翌月の予約を調整しています。当月1日より、空いているマシンタイムは随時予約解禁となります。

設備紹介（E680）　担当）藤原　基靖



メーカー：Bruker
型　　式：E680
導入年度：平成10年度
（主な仕様）

周波数	W-band（～94 GHz） [cw、pluse]
温度可変	3.8～300 K
マグネット	超伝導マグネット （6 Tスプリット型） 掃引コイル（700 mT）
周波数	X-band（～9.4 GHz） Q-band（～34 GHz） [cw、pluse]
温度可変	4～300 K（CF935）

マグネット	-5 mT～1.45 T
オプション	ゴニオメーター テスラメーター ENDOR用RFアンプ

特徴

X-、W-bandのcw測定の他、X-、Q-、W-bandのパルス測定が可能です。時間平均を観測しているcw測定に対して、パルス測定ではスピンダイナミックスを直接観測できます。また、核スピンや電子スピンの緩和時間などのダイナミクスを直接測定することができるENDOR（X-、Q-band）や、電子スピン間の相互作用の強さから距離情報が得られるELDOR（Q-band）測定にも対応しています。

測定方法

W-bandでは、石英管（外径φ 0.9 mm）に試料を充填する。

備考

利用は、「高周波・高磁場およびパルスESRの使用経験があること」が前提です。

SQUID型磁化測定装置

概要

磁場または温度を変えながら磁化測定を行い、物質の磁気特性を調べる装置である。微少な磁化変化を検出できるようSQUID（超伝導量子干渉素子）を用いている。有機磁性体の研究、超伝導体の新素材研究や記録媒体の評価など、磁気物性や材料工学などの広い研究分野で利用されている。

設備紹介（MPMS-7、MPMS-XL7）　　担当）藤原　基靖

メーカー：Quantum Design
型　　式：MPMS-7
導入年度：平成7年度
（主な仕様）

温度範囲	1.9～400 K 350～800 K（オーブン使用時）
超伝導磁石	7 T （液体窒素ジャケット付）
トランスポート	スタンダード、RSO
オプション	サンプルスペースオーブン マグネットリセット 垂直試料回転用ロッド 外部機器制御ソフト（EDC）

メーカー：Quantum Design
型　　式：MPMS-XL7
導入年度：平成14年度
（主な仕様）

温度範囲	1.9～400 K
超伝導磁石	7 T
トランスポート	スタンダード
オプション	AC測定 （周波数：0.1 Hz～1 kHz） （交流磁場：～6 G）

（MPMS-7、-XL7共用オプション）

共用オプション	光照射用ロッド 圧力セル用ロッド

特徴

- 測定はシーケンス（測定プログラム）に従って自動的に行われます。
- 4.2 K 以下において時間制限なく温度保持でき、4.2 K を狭んで滑らかな温度変化が可能です。
- 光照射や圧力下における磁化測定が可能です。
- MPMS-XL7 では、AC 測定により、緩和時間等、スピンのダイナミックスを調べることが可能です。

測定方法

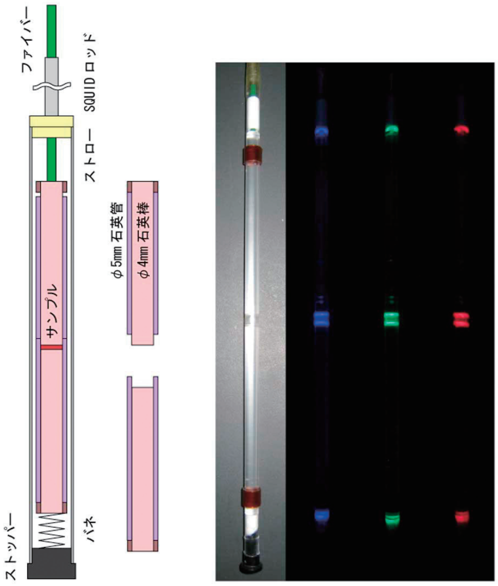
- ストローの中央にサンプルを固定します。サンプル形状等により、カプセルやラップ、アルミホイルなどをご利用下さい。上記以外に必要なものは、各自でご用意下さい。
- サンプル交換は、300 Kで行って下さい。
- 終了時にLHeトランスファーを行い、満タンにして下さい。（MPMS-7の場合、週末利用者は、LN_2トランスファーも行って下さい。）

備考

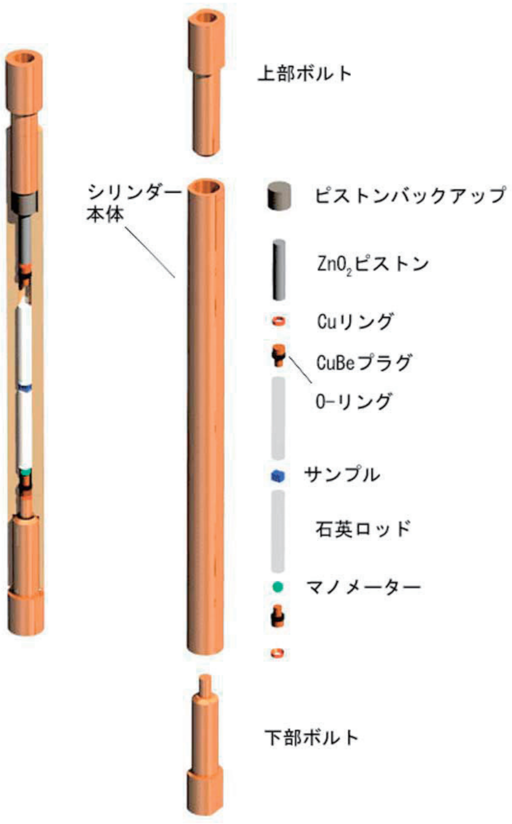
- Heレベルは、超伝導磁石を冷却するために40%以上に保持する必要があります。特に高磁場をかける場合は、Heレベルに注意して下さい。

He Level	使用可能な最大磁場
50 ～ 100 %	7 T
40 ～ 50 %	1 T
40 %以下	実験できません

- マシンタイムの切り替えは、午前 10 時です。
- 毎月マシンタイム打合会にて、翌月の予約を調整しています。当月 1 日より、空いているマシンタイムは随時予約解禁となります。



光照射用ロッド



圧力セル用ロッド

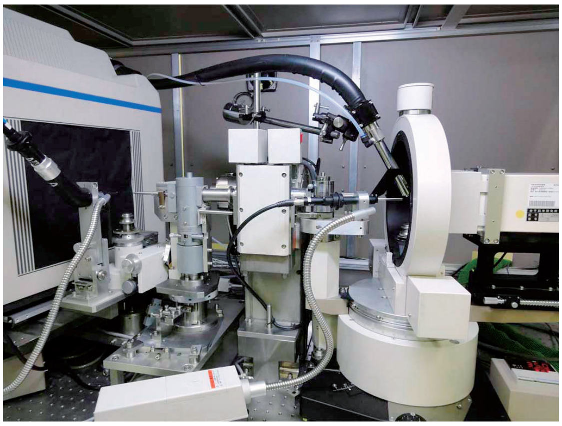
単結晶X線回折装置

概要

単結晶試料にＸ線を入射すると、結晶構造を反映した回折点が得られる。この回折点の位置および強度から、結晶構造解析が行われる。構造解析により、原子の三次元座標（立体構造）や原子間距離・結合距離、三次元の電子密度などの情報が得られる。

数十～数百 μm サイズの単結晶試料が作成出来れば、3 時間程度で測定～解析が行える。

設備紹介（MERCURY CCD-1・R-AXIS Ⅳ、MERCURY CCD-2）　担当）藤原　基靖



メーカー：Rigaku
型　　式：ultraX18 + Mercury CCD ／ R-AXIS Ⅳ
導入年度：平成 8 年度
（主な仕様）

X 線源	回転対陰極型、Mo 50kV・100mA（5 kW）

（CCD1、CCD-2）

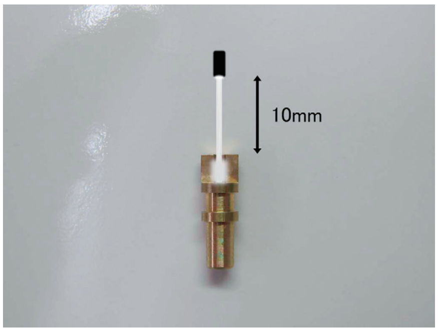
コリメータ	φ 0.3、0.5、1.0 mm
ゴニオメータ	AFC-7 型 χ サークル
検出器	Mercury CCD
温度可変	100 ～ 400 K
ソフトウェア	測定 :Crystal Clear 解析 :Crystal Structure

（R-AXIS）

コリメータ	φ 0.3、0.5 mm
ゴニオメータ	一軸回転（φ 軸）
検出器	平板 IP（2 枚）
ソフトウェア	測定 :RAPID 解析 :teXsan

測定方法

- マウント
  0.1 ～ 0.5 mm 角の単結晶を、ビットに取り付けたガラス棒の先端、またはマグネット台座付サンプルループに、接着剤・ワセリン等で固定します。（ゴニオヘッドは、ビット用とマグネット用があり、CCD-1、-2、-3 で共用可能です）



- Ｘ線の立上げ・停止
  手順書に沿って、使用の度にＸ線の立上げ・停止を行って下さい。
- 温度可変測定
  PSA を起動させ、1 時間程度おいてから、冷却を始める。最低温 100 K まで、約 2 時間かかります。

設備紹介（微小結晶 /MERCURY CCD-3）　　担当）岡野　芳則

メーカー：Rigaku

型　　式：RA-micro7 + Mercury CCD

導入年度：平成 14 年度

（主な仕様）

X 線源	回転対陰極型、Mo 50kV・16mA（0.8 kW） コンフォーカルミラー使用
コリメータ	ϕ 0.3 mm
ゴニオメータ	AFC-8 型 1/4 χ サークル
検出器	Mercury CCD
温度可変	・100 K ～室温 （N_2 ガス :PSA より供給） ・24 ～ 100 K （He ガスボンベ：1 本 /8 時間）
ソフトウェア	測定 :Crystal Clear 解析 :Crystal Structure

特徴

• 高輝度 X 線

光学系にコンフォーカルミラーを用いており、CCD-1、-2に比べ、約10倍の高輝度X線ビームが得られ、測定が難しかった微小結晶でも測定が可能です。ビーム径は ϕ 0.1～0.2 mmで、コリメータはバックグラウンド低減のためビーム径よりやや大きめの0.3 mmのものが取り付けてあります。

• 低温測定

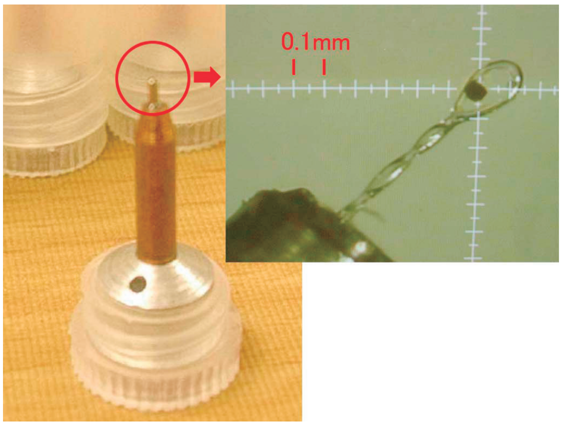
ガス吹き付け型の冷却装置で、到達温度は、N_2 ガスモードで100 K、Heガスモードで24 K（実測）です。到達時間は、N_2 で240分、Heで150分かかります。運転モードの切り替えは、Heから N_2 には切り替え可能ですが、N_2 からHeの場合は、冷凍機を一旦室温に戻す必要があります。

N_2 ガスはPSA、Heガスはボンベからの供給で、Heボンベは稼働中でも交換可能です。Heガス使用の場合、所内利用は実費が必要です。

測定方法

• マウント

0.1 ～ 0.2 mm 角以下の単結晶を、マグネット台座付サンプルループに、ワセリン等で固定します。



その他

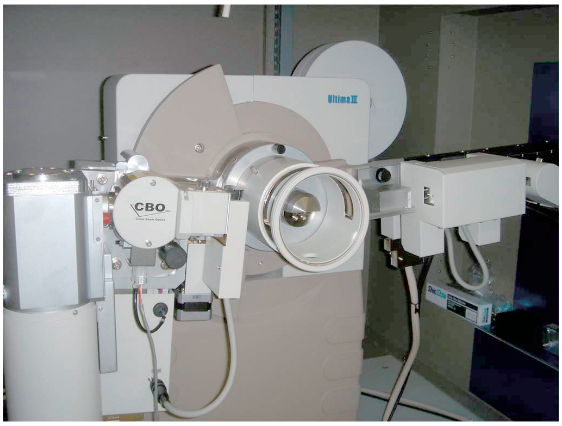
ケンブリッジ結晶構造データーベース（CSD）が利用可能です。ID･Passwordは担当者までお問い合わせ下さい。

粉末X線回折装置

概要

粉末試料にX線を照射し、回折されたX線の角度および強度を測定する。主な利用法は定性分析（同定）である。既知試料の回折パターン（PDF：Powder Diffraction File）と照合することで測定試料の同定を行う。その他にも、ピークの有無や強度による結晶性や配向評価、ピーク幅による結晶子サイズ評価、小角領域の測定による粒子径の評価などにも用いられる。また測定精度によっては未知構造解析も可能である。

設備紹介（RINT-Ultima III）　　担当）藤原　基靖



メーカー：Rigaku
型　　式：RINT-UltimaIII
導入年度：平成17年度
（主な仕様）

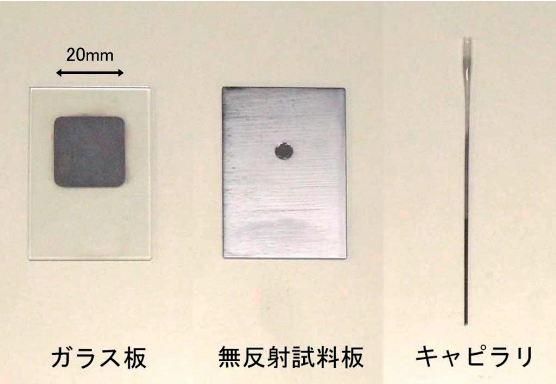
X線源	Cu管球 40 kV･40 mA（1.6 kW）
光学系	集中法、平行ビーム法、小角散乱
ゴニオメータ	θs/θd連動、 θs単独、θd単独 -3～+154 deg.（2θ）
検出器	シンチレーションカウンタ
オプション	モノクロメーター 高分解能PSA 回転試料台 キャピラリ回転試料台 小角散乱試料台 低温試料台（40～300 K）
制御PC	WindwosXP
ソフトウェア	JADE7+ Nano-Solver

特徴

- CBOユニットにより、集中法、平行ビーム法、小角散乱光学系の切り替えが可能
- 平行ビーム法により、試料成形の難しい試料でも、容易に測定可能
- 小角散乱測定により、ナノ粒子の粒径分布を求めることが可能（1～50 nm）

測定方法

- 試料準備
  ガラス板やキャピラリ等に試料を充填



熱分析装置

概要

熱分析とは、物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する分析法である。

熱流差を検出する示差走査熱量測定（DSC）による融解・結晶化や比熱の測定、質量（重量変化）を検出する熱重量測定（TGA）による脱水・熱分解の測定などがある。

設備紹介（VP-DSC）　担当）中野　路子

メーカー：MicroCal
型　　式：VP-DSC
導入年度：平成 21 年度
（主な仕様）

温度範囲	-10 ～ 130 ℃
セル容量	500 μl
スキャン速度	upscan mode: 0 ～ 90 ℃ /hr downscan mode: 0 ～ -60 ℃ /hr
付属品	ThermoVac
システム	OS:WindowsXP Software：VPViewer 2000 VP-DSC ver.1.04.0027、 ORIGIN ver.7.10（analysis）

特徴

• 温度変化による試料の転移または変性の熱変化を測定できる。

設備紹介（iTC200）　担当）中野　路子

メーカー：MicroCal
型　　式：iTC_{200}
導入年度：平成 21 年度

（主な仕様）

温度範囲	2～80 ℃
セル容量	200 μl
滴定シリンジ	volume：40 μl Stirring Rate: 500-1500 rpm
システム	OS:WindowsXP Software：iTC200 ver.1.24.0.2、 ORIGIN ver.7.10（analysis）

特徴

• 一定温度下で、リガンド滴下によって生じる相互作用の熱変化を測定できる。

7．所有設備紹介

設備紹介（TGA2950、SDT2960、DSC2920）　担当）藤原　基靖

メーカー：TA Instruments

型　　式：TGA2950
導入年度：平成 7 年度
（主な仕様）

温度範囲	RT ～ 1000 ℃
重量範囲	0.1 μg ～ 100 mg
サンプルパン	100 μl（プラチナ）
昇温速度	0.1 ～ 100 ℃ /min

特徴

• 重量変化に応じて昇温速度を変化させる高分解能測定が可能です。

メーカー：TA Instruments

型　　式：SDT2960
導入年度：平成 7 年度
（主な仕様）

温度範囲	RT ～ 1500 ℃
サンプルパン	90 μl（アルミナ）
昇温速度	0.1 ～ 100℃ /min（～ 1000℃） 0.1 ～ 25℃ /min（～ 1500℃）

特徴

• TGA と DTA の同時測定が可能です。

メーカー：TA Instruments
型　　式：DSC2920
導入年度：平成 7 年度

（主な仕様）

温度範囲	－ 130 ～ 600 ℃
サンプルパン	ノンハーメチック、ハーメチック（アルミニウム）
システム（TGA、SDT、DSC 共通）	OS:Windows2000 制御：Thermal Advantage 解析：Universal Analysis

特徴

• モジュレーティッド DSC により、可逆的成分と非可逆成分の分離が可能です。
• 液体窒素冷却システムにより低温測定が可能です。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析計

概要

イオン化部はマトリックス支援レーザー脱離イオン化（MALDI）、質量分離部が飛行時間型の質量分析計（TOF-MS）。MALDIはマトリックスと呼ばれるイオン化を促進する試薬を試料と共にサンプルプレート上に結晶化させ、そこにレーザー光を照射する。マトリックスはレーザー波長に対して吸収を持っているので急速に加熱され試料と共に気化される。試料は気相反応（プロトン移動など）によってイオン化し、TOF-MSと呼ばれるイオン源で発生したイオンがフライトチューブ内を飛行し検出器まで到達する時間によって質量を測定する装置により分離、検出される。MALDIによるイオン化は穏和で試料分子の分解が起こりにくく、TOF-MSは分子量が数万～十数万のタンパク質のような高分子を測定することが可能であり、発生したイオンの大部分が検出器に到達するため感度も高い点が上げられる。

設備紹介（Voyager DE-STR）　担当）牧田　誠二

メーカー：Applied Biosystems
型　　式：Voyager DE-STR
導入年度：平成12年度
（主な仕様）

Mass range	≧300000Da
Linear mode Resolution	≧80（BSA） ≧1000（Myoglobin） ≧3000（Angiotensin I） ≧3500（ACTH 18-39）
Reflector mode Resolution	≧15000（bovine insulin） ≧1200（E.coli Thioredoxin） ≧7000（Angiotensin I） ≧10000（ACTH Clips）

Linear mode Mass accuracy	0.05% （External Calibration） 0.02% （Internal Calibration）
Reflector mode Mass accuracy	0.008% （External Calibration） 0.001% （Internal Calibration）

特徴

測定には感度、分解能が異なるLinear modeとReflector modeの2種類があります。

Linear modeによる測定は一般的に高感度、低分解能であり、Reflector modeはフライトチューブ内でイオンを反転させることによって、初期運動エネルギーの広がりを収束させる効果と飛行距離を伸ばす効果により高分解能を実現しています。しかし、感度の点においてはLinear modeより低下します。測定の際には、初めにLinear modeで目的のピークの有無を確認した後、分解能が不足している場合には更にReflector modeでの測定をすることを薦めています。また、Reflector modeによるmass rangeは約10000Da程度になるのでご注意願います。

有機微量元素分析装置

概要

試料を Pregl-Dumas 法に基づいて熱分解し、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素を定量的に水、二酸化炭素、窒素に変換し、これらを熱伝導法によって検出する。実際の分析では水素、炭素、窒素の含有率が既知の標準試料を分析し、その検出感度から未知試料の含有率を決定する。（品質管理分析）（石油、石炭、コークスなどの燃料分析）（土壌、ヘドロの分析）（水中の浮遊物質および底質の分析）（大気汚染など公害測定）（無機物の分析）等の用途が上げられる。

設備紹介（CHN コーダー MT-6）　　担当）牧田　誠二

メーカー：Yanaco
型　　式：CHN コーダー MT-6
　　　　　（CHN CORDER MT-6）
導入年度：平成 12 年度
（主な仕様）

測定元素	水素、炭素、窒素
測定精度	絶対誤差　± 0.3％以内
測定範囲	水素　0.5 ～ 400 μ g 炭素　3 ～ 2600 μ g 窒素　1 ～ 1000 μ g

特徴

依頼分析を以下のように行っています。

（1）試料につき 10mg 程度を採取しやすいサンプル管に入れて下さい。

【補足】通常、1 回の測定につき 2mg 程度使用します。試料によっては確認のため数回測定する場合があるので、充分な量として 10mg としてありますが、用意できる範囲の試料量でも構いません。

（2）サンプル管には試料名を明記して下さい。

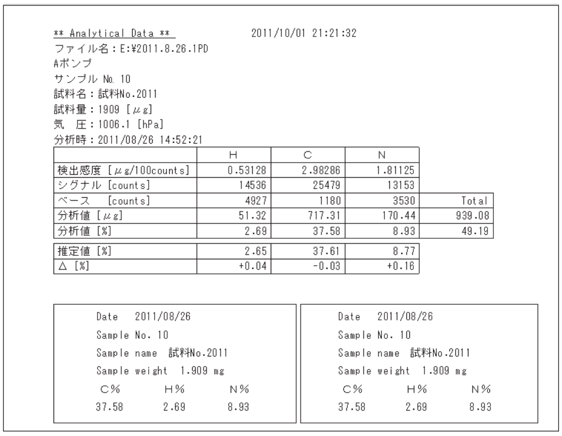
（3）元素分析依頼書に必要事項を記入の上、メールに添付し元素分析担当者まで送信して下さい。（牧田：makita@ims.ac.jp）

（4）測定日をメールにてお知らせしますので指定された日に試料を山手 4 号館 4F404 号室入口にある箱に入れて下さい。

（5）測定終了後にメールにてお知らせしますので測定結果、残余試料を回収して下さい。

測定例

未知試料の測定結果を図 1 に記載します。



** Analytical Data **　　2011/10/01 21:21:32
ファイル名：E:¥2011.8.26.1PD
Aポンプ
サンプル No. 10
試料名：試料No.2011
試料量：1909 [μg]
気　圧：1006.1 [hPa]
分析時：2011/08/26 14:52:21

	H	C	N	
検出感度 [μg/100counts]	0.53128	2.98286	1.81125	
シグナル [counts]	14536	25479	13153	
ベース　[counts]	4927	1180	3530	Total
分析値 [μg]	51.32	717.31	170.44	939.08
分析値 [%]	2.69	37.58	8.93	49.19
推定値 [%]	2.65	37.61	8.77	
△ [%]	+0.04	-0.03	+0.16	

Date　2011/08/26
Sample No. 10
Sample name　試料No.2011
Sample weight　1.909 mg

C%	H%	N%
37.58	2.69	8.93

Date　2011/08/26
Sample No. 10
Sample name　試料No.2011
Sample weight　1.909 mg

C%	H%	N%
37.58	2.69	8.93

図1　未知試料の測定結果

蛍光X線分析装置

概要

物質にＸ線を照射すると、物質を構成する元素固有のエネルギー（波長）を持つ蛍光Ｘ線（特性Ｘ線）が発生する。この蛍光Ｘ線のエネルギーを測定することにより、測定物質を構成する元素の分析（定性分析）を行うことができ、またそのエネルギーのＸ線強度から目的元素の濃度を求める（定量分析）ことができる。蛍光Ｘ線分析装置とは、対象となる試料にＸ線を照射し、そこから発生する蛍光Ｘ線のエネルギーを測定することで、試料を構成する元素の種類や濃度を判断するために用いる装置である。この装置の大きな特徴として、対象試料の範囲が広く、固体・液体・粉末など種々の形態が可能であること、非破壊分析であること、測定作業が簡便で短時間で分析を行えることが挙げられる。

応用範囲は多岐にわたり、金属、鉱物の組成分析の他、食品分析や土壌分析、環境分析でも利用されている。

設備紹介（JSX-3400RⅡ）　担当）齊藤　碧

メーカー：JEOL
型　　式：JSX-3400RⅡ
導入年度：平成20年度
（主な仕様）

検出元素範囲	Na – U
X線発生装置	5 – 50 kV, 1 mA, 50 W
ターゲット	Rh
フィルタ	4種自動交換（オープン含む）
コリメータ	1 mm ϕ / 3 mm ϕ / 7 mm ϕ
検出器	Si（Li）半導体検出器
試料室サイズ	300 mm（ϕ）× 150 mm（H）
試料室雰囲気	大気または真空

特徴

CCDカメラ（38万画素、10.8 mm × 8.2 mm）で観察しながら試料の分析位置を調整でき、そのデータは測定データと一緒に保存できる。

また、WEEE指令、RoHS指令、ELV指令、日本の土壌汚染対策法などの有害物質規制に対応している。極微量のCd、Pb、Hg、Crなどの有害元素の測定が簡単にでき、分析結果報告書作成ソフトによって、報告書が容易に作成可能。

測定方法

固体試料はＸ線照射位置に載せるだけで分析可能。試料が粉末や液体の場合は専用のセルに試料を満たすことで分析ができる。ただし、セル表面には高分子フィルムが貼られており、軽元素のＸ線が吸収されてしまうため、軽元素の感度は低下する。粉末試料の場合は加圧整形器でペレットを作製してもよい。

備考

装置の故障、検出器の性能劣化の恐れがあるので、液体試料の測定をする際、真空排気は行わないこと。

核磁気共鳴装置

概要

核磁気共鳴（NMR）とは磁気モーメントをもつ原子核を含む物質を磁場の中におき、これに共鳴条件を満足する周波数の電磁波を加えたときにおこる共鳴現象である。核磁気共鳴装置はこの共鳴現象を観測することによって、原子の化学的環境を反映した原子個々の情報（どの原子とどの原子が隣り合っているか、原子間の距離がどの程度かなど）が得られるので、化合物の分子構造や組成、物理化学的性質を分析する方法として様々な分野で日常的に用いられる。

設備紹介（JNM-ECA600）　　担当）中野　路子

メーカー：JEOL
型　　式：JNM-ECA600
導入年度：平成 21 年度

（主な仕様）

磁場	14.1T
感度（S/N）	Liquid：^{1}H ≧ 1050 Solid：^{13}C ≧ 280
プローブ	Liquid：HCNFG3 Solid：4mm-CPMAS
システム	OS：WindowsXP 、 Software：Delta4.3.6

特徴

- 固体測定が可能
- 溶液の HCN3 重共鳴測定が可能
- 長時間低温測定が可能

設備紹介（JNM-Lambda500）　　担当）中野　路子

メーカー：JEOL

型　　式：JNM-Lambda500
導入年度：平成 7 年度

（主な仕様）

磁場	11.7T
感度（S/N）	^{1}H ≧ 250、^{13}C ≧ 150
プローブ	TH5AT、H5XFG2、C5FH、10TL
システム	OS：WindowsXP 、 Software：winLambda ver2.0

特徴

- 各種多核測定、^{1}H/^{19}F の同時照射が可能

設備紹介（JNM-ECS400）　担当）中野　路子

メーカー：JEOL
型　　式：JNM-ECS400

導入年度：平成23年度
（主な仕様）

磁場	9.4T
感度（S/N）	^{1}H ≧ 280、^{13}C ≧ 190
プローブ	TH5AT
システム	OS：Windows7 、 Software：Delta5.0.1

備考

所外には公開しておりません。平成23年度に納入のため、詳細については次号で紹介します。

NMRは分光計の構成はもちろんですが、プローブによっても測定できる内容が大きく変わってきます。表1にそれぞれの装置に対して現在所有しているプローブの一覧を示しました。^{1}Hの1D測定のように最も基本的で感度がよい測定であれば、どの装置でも測定できますが、核種や測定内容によっては最適な装置とプローブを選択する必要があります。

Lambda500は15分単位で予約を受け付けており、ルーチン測定に主をおいていますが、フィールドグラジエントユニットや低温VT、4種類のプローブなどのオプションを備えており、さまざまな核種、温度の溶液測定にも対応できます。またECA600は固体測定もできること、溶液では生体分子に有効な^{1}H-^{13}C-^{15}Nの3次元NMR測定が可能、という他の2台にはない2つの大きな特徴があり、どちらも測定に時間がかかることから、予約は1日単位で受け付けています。装置やプローブの選択について、不明な点がありましたら気軽にご相談ください。

表1　所有プローブ一覧

装置	プローブ	観測核	照射核	温度範囲	Auto Tune
ECA600	5 mm HCNFG3	^{1}H	^{13}C,^{15}N	-20 ～ +100℃	×
	4 mm CPMAS	^{15}N ～ ^{31}P	^{1}H	室温～ +80℃	×
Lambda500	5 mm TH5AT	^{15}N ～ ^{31}P	^{1}H or ^{19}F	-100 ～ +150℃	○
	5 mm H5XFG2	^{1}H	^{15}N ～ ^{31}P	-100 ～ +150℃	×
	5 mm C5FH	^{13}C	^{1}H,^{19}F	-100 ～ +150℃	×
	10 mm 10TL	^{103}R ～ ^{15}N	^{1}H or ^{19}F	-50 ～ +120℃	×
ECS400	5 mm TH5AT/FG	^{15}N ～ ^{31}P	^{1}H or ^{19}F	-100 ～ +150℃	○

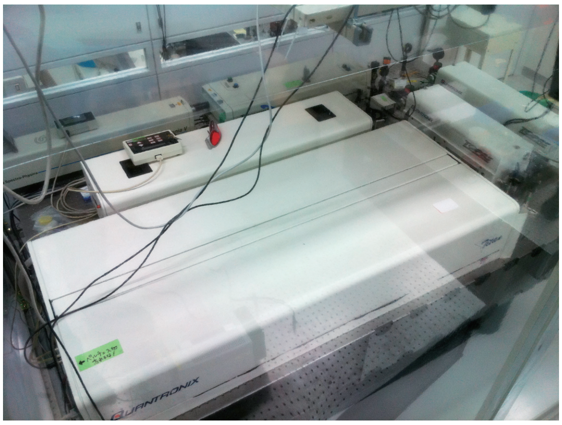
ピコ秒レーザー

概要

超短パルスレーザーでは、不確定性原理によってパルスの時間幅と波長幅（バンド幅）を同時に狭くすることは相反するが、ピコ秒のレーザーはその両者、つまり時間分解能とエネルギー分解能の両方において高い分解能が得られるとされている。そのためピコ秒レーザーは、物理化学分光研究における超高速時間分解実験の分光用光源として用いられる。例えば、超高速時間分解吸収や蛍光を高い分解能で観測する場合などである。

また、ピコ秒レーザーは、パルス幅が短くピークパワーが大きいため、熱影響の少ない精密微細加工を実現できるツールとしても応用されている。

設備紹介（Millennia-Tsunami, TITAN-TOPAS）　担当）上田　正



メーカー：Spectra-Physics, Quantronix
型　　式：Millennia-Tsunami, TITAN-TOPAS
導入年度：平成 10 年度

（主な仕様）

波長 (Signal)	490～800 nm at TOPAS 400 1180～1700 nm at TOPAS 800
パルスエネルギー	＞ 80 mW at 550 nm（S+I） ＞ 100 mW at 1300 nm（S+I） （RGA 1.7 W at 790 nm） （Pump（YLF）13 W）
パルス幅	＜ 5 ps
繰り返し	1 kHz

特徴

本システムは、紫外光から赤外光の広範囲に渡って、波長を任意に出力できる。また、紫外光と赤外光の 2 波長を同時に出力できるため、ポンプ・プローブ実験にも適用できる。

• 装置の構成

本システムは、図1に示すようにすべて固体レーザーで構成されている。CW半導体レーザーを励起光源としたモードロック Ti:Sapphire レーザーの出力光をシード光として、ポンプ光には Q-Switch Nd:YLF レーザーを用い、チタンサファイア再生増幅器からピコ秒赤外光（790 nm）を発振させている。この再生増幅器の出力を2つに分け、一方（約 1.08 mJ）で2倍波（395 nm）を発振させ紫外光用OPA（ TOPAS 400: Travelling - wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence 400 ）を励起し、残りのもう一方（約 0.57 mJ）で赤外光用OPA（ TOPAS 800 ）を励起し、チューナブルな紫外光、及び赤外光を発振させている。

• レーザー出力

（1）発振波長： 得られる波長を表 1 に示す。TOPAS 800 からシグナル光、アイドラ光

が得られ、外付けの BBO Crystal を取り替えることでそれぞれの 2 倍波発生や、ポンプ光（790 nm）とシグナル光、或いはアイドラ光との和周波発生、シグナル光、アイドラ光それぞれの 4 倍波発生、さらにはシグナル光とアイドラ光との差周波発生によって、紫外光から赤外光のレーザー光を得ることができる。また、TOPAS 400 からも同様にシグナル光、アイドラ光、それぞれの 2 倍波発生を得ることができる。希望する波長は、パソコンにその値を入力することで、簡単に出力することができる。

(2) 出力値：図 2 に、TOPAS 400 と TOPAS 800 のパワースペクトル（メインカーブのみ）を示す。

(3) パルス幅（時間分解能）：図 1 に示すように、オプティカルディレイステージを利用した自己相関法で測定した。その結果、およそ 2 ps（図 3）となった。

表１　得られる波長（nm）

TOPAS 800	TOPAS 400
Signal 1180 ～ 1700	Signal 490 ～ 800
Idler 2385 ～ 1475	Idler 2030 ～ 780
SHS　590 ～ 850	SHS　300 ～ 400
SHI　1180 ～ 740	SHS　245 ～ 355
SFS　474 ～ 538	SHI　510 ～ 395
SFI　593 ～ 515	
FHS　295 ～ 425	
FHI　500 ～ 370	
DFG　2400 ～ 10500	

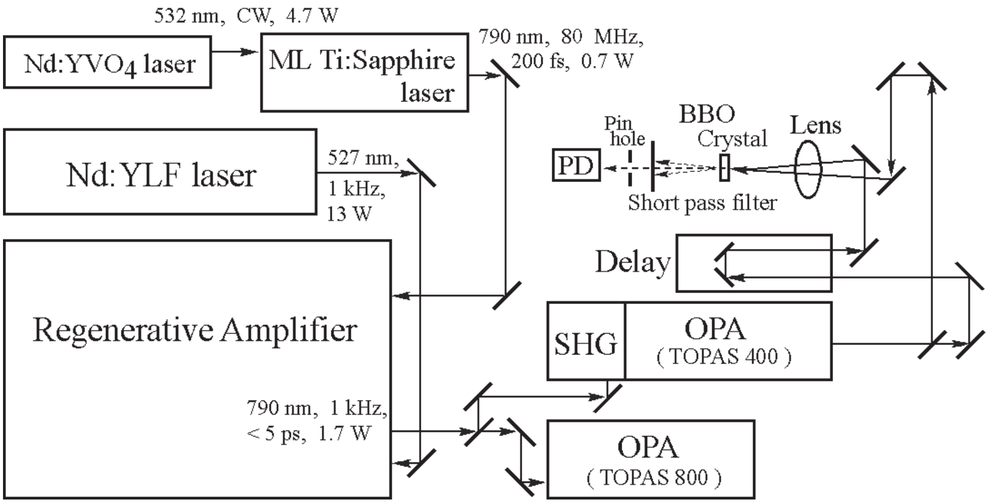


図１　ブロック図

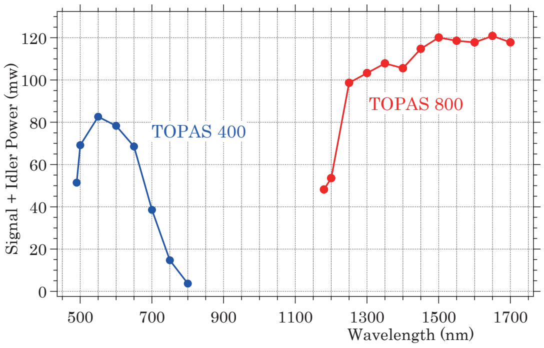


図２　パワースペクトル（メインカーブのみ）

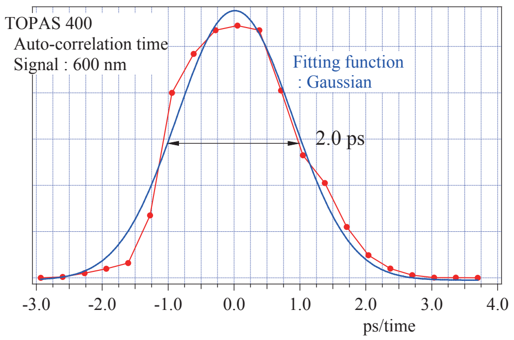


図３　パルス幅の測定

ナノ秒レーザー

概要

ナノ秒レーザーとは、時間幅が数ナノ秒から数十ナノ秒の光パルスを発生させることができるレーザーで、エキシマーレーザーやパルス Nd:YAG レーザー及び、それらを励起レーザーとする波長可変レーザーの総称である。非常に強い紫外線、安定した光パルス特性、高い波長分解能及び広い波長可変性などの特性を利用して様々な分光実験の光源として利用されている。

設備紹介（エキシマー励起色素レーザー /Compex Pro 110, LPD3002）　担当）山中　孝弥

メーカー：Coherent, Lambda Physik
型　　式：Compex Pro 110, LPD3002
導入年度：平成20年度, 平成４年度
（主な仕様）

波長範囲	基本波 320 – 970 nm ２倍波 260 – 348 nm
パルスエネルギー	10mJ/pulse at 580 nm 1mJ/pulse at 290 nm
波長分解能	0.2 cm^{-1}
パルス幅	～ 10 ns
発振繰り返し	単発～ 50 Hz

設備紹介（Nd:YAG 励起 OPO レーザー /GCR-250, Scanmate OPPO）　担当）山中　孝弥

メーカー：Spectra-Physics, Lambda Physik
型　　式：GCR-250, Scanmate OPPO
導入年度：平成７年度
（主な仕様）

波長範囲	Signal 426 – 710 nm Idler　710 – 2135 nm
パルスエネルギー	10mJ/pulse at 580 nm
波長分解能	0.15 cm^{-1}
パルス幅	～ 12 ns
発振繰り返し	10 Hz

設備紹介（フッ素系エキシマーレーザー /Compex 110F）　担当）山中　孝弥

メーカー：Lambda Physik
型　　式：Compex 110F
導入年度：平成７年度

（主な仕様）

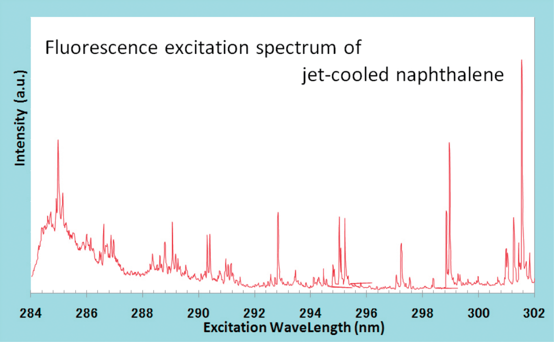
発振繰り返し	単発～ 100Hz
発振波長 （パルスエネルギー）	193 nm（200mJ/pulse） 248 nm（400mJ/pulse） 351 nm（150mJ/pulse）

測定例

高性能ではあるが、単なる光源に過ぎないナノ秒レーザーは、単独で実験データを得ることはできない。このため、担当者（山中孝弥）において、機器センターが保有するデジタルオシロ、積分器及び分光器など、小型貸出機器を使用した観測システムを構築して、各種分光実験を可能にしている。紙面の都合により結果のみであるが、実際に得られたスペクトル等を測定例として紹介する。なお、構築した観測システムは、時間分解分光など、ピコ秒波長可変レーザーへの適応も可能である。

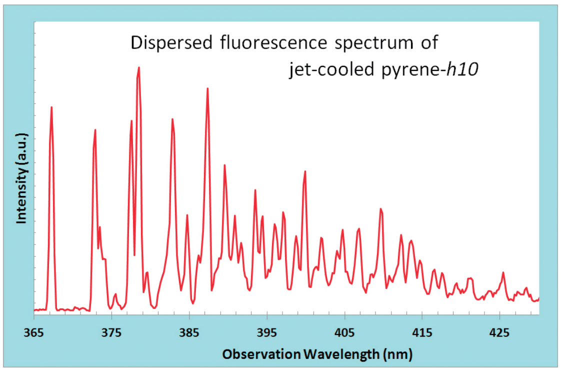
⑴ 高分解能分光

超音速ジェット中のナフタレン分子の励起スペクトル。



⑵ 微弱光分光

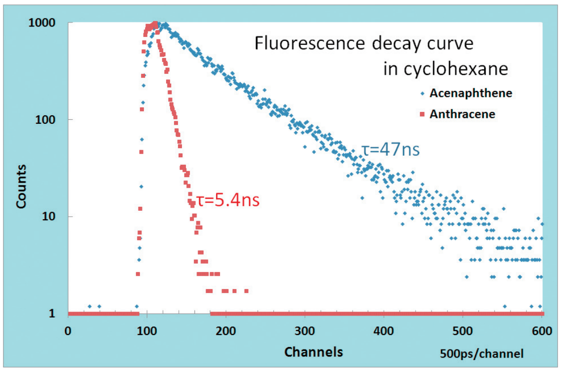
超音速ジェット中のピレン分子の単一振動バンドを励起し、光子計数法で得られた分散蛍光スペクトル。



⑶ 時間分解分光

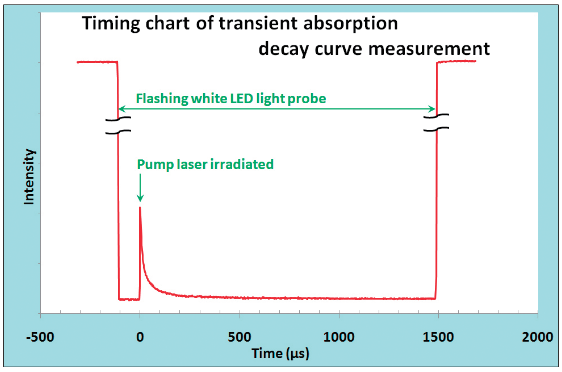
⒜ 蛍光減衰曲線

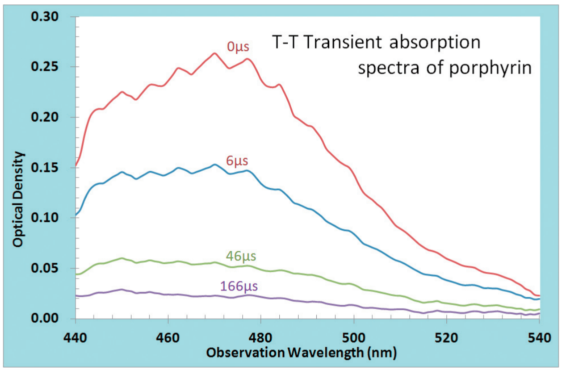
時間相関マルチ光子計数法で得られたアセナフテン及びアントラセン（いずれも 1 × 10^{-6} M のシクロヘキサン溶液）の蛍光減衰曲線。



⒝ 過渡吸収

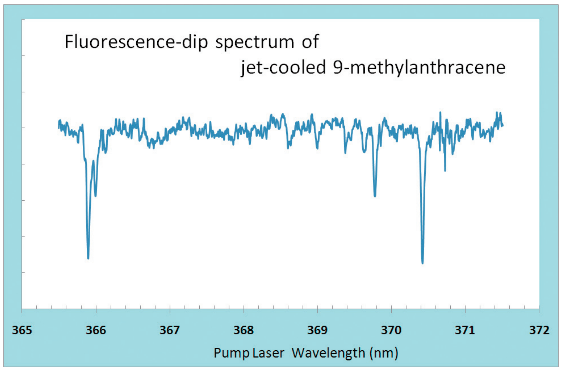
ポルフィリン系試料（分子研ナノセンターの永田央准教授提供）の過渡吸収減衰曲線を各観測波長で自動測定し、測定後のデータ処理によって作成された過渡吸収スペクトル。





⑷ ２波長分光

２台の波長可変レーザーを使用して、一方のレーザーを単一振動バンドの波長に合わせてプローブ光として発振させ、もう一方のレーザーをポンプ光として発振及び波長走査を行い、それらの同期励起によって測定した超音速ジェット中における 9 －メチルアントラセン分子の蛍光 Dip スペクトル。

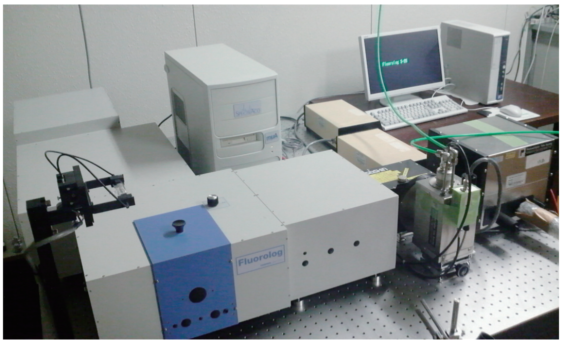


蛍光分光光度計

概要

蛍光分光光度計は、励起光を試料に当て、放出される蛍光強度やスペクトルを測定して物質の定量、定性分析を行う装置で、吸光分析である分光光度計よりも非常に高い感度で測定が可能である。観測側（蛍光側）の分光器の波長を蛍光波長に固定し、励起側の分光器の波長をスキャンすると励起スペクトルが得られる。励起側の波長を固定（最も強い蛍光を生じる励起波長）し、観測側の分光器の波長をスキャンすると蛍光スペクトルが得られる。また、励起側分光器と観測側分光器の両方の波長をスキャンさせて測定できる装置もあり、簡単に蛍光励起スペクトルが測定できる。

設備紹介（SPEX Fluorolog 3-21）　　担当）上田　正



メーカー：HORIBA
型　　式：SPEX Fluorolog 3-21
導入年度：平成８年度（平成21年度更新）
（主な仕様）

波長範囲	250 nm ～ 1500 nm
波長精度	± 0.5 nm
検出方式	フォトンカウンティング検出
励起光分光器	ダブルモノクロ分光器
信号対雑音比率	4000：1
光電子増倍管	紫外可視用：R928（電子冷却） 近赤外用：R5509-73（液体窒素冷却）
光源	450 W　Xe ランプ
スキャンスピード	最大 150 nm/sec
その他	リファレンス検出器付きＴ型試料室

特徴

- 米国のSPEX社製モジュール方式で、光源部、励起側分光器、試料室、観測側分光器、光検出部、制御部から構成されている。本装置の光学系概略図を図１に示す。
- フォトンカウンティング検出は本シリーズ（Fluorolog）のみで、超微弱蛍光測定が可能である。
- 近赤外（～ 1500 nm）の領域まで測定できる検出器も備えており、紫外可視用検出器との切換機構は本装置独自のもので、ワンタッチで切り換えることが可能である。
- 励起側はダブルグレーティング分光器となっており低迷光を実現している。

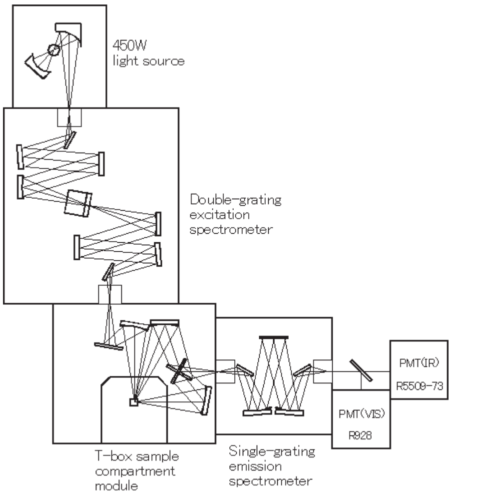


図１　光学系概略図

- 高速スキャンによって測定時間が短縮でき、時間とともに劣化したり光照射により変化する試料についても、より信頼性の高いデータが得られる。
- 装置の制御やデータ収集は、世界的に高名な「Origin」ベースのソフトウェア「FluorEssence」によって、操作が簡単便利になっており、蛍光励起スペクトル測定（3Dマトリックススキャン）も可能です。

測定例

(1) 水のラマンスペクトル

蛍光分光光度計の感度の評価方法として、水のラマンスペクトルのS/N比（信号対雑音比率）の値が用いられる。その測定結果を図2に示す。なお、水のラマンスペクトルのS/N比は、

$$\frac{\text{ピークシグナル値}-\text{バックグランド値}}{\sqrt{\text{バックグランド値}}}$$

で定義されており、ラマン光シグナルが現われない波長450 nmをバックグランド値としている。図2のグラフから、

$$\frac{512{,}690\ -4010}{\sqrt{4010}}\ =\ 8033$$

S/N比8033:1となった。

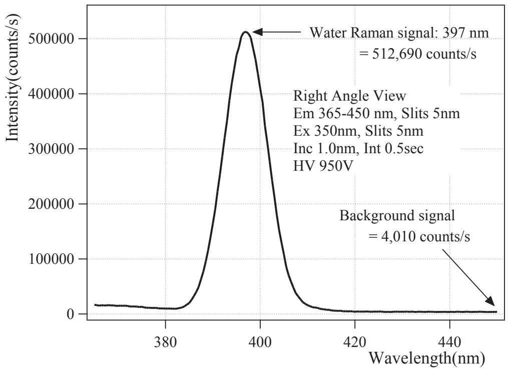


図２　水のラマンスペクトル

(2) 蛍光励起スペクトル

（3Dマトリックススキャン）

本装置は、近赤外領域の測定も可能であるため、レーザー媒質としてよく知られているYAG:Yttrium Aluminum Garnetにネオジウムをドープした Nd:YAGの結晶（$Y_{3\text{-}x}Nd_xAl_5O_{12}$）を用いて、3Dマトリックススキャン測定を行った。この媒質は、ネオジウムイオンが730 nmと800 nm付近の光を吸収して基底状態から高いエネルギー準位に遷移し、その後速い無放射遷移を経て1064 nmでレーザー発振が起こることでよく知られている。励起波長を700 nm〜900nm、蛍光波長を1000 nm〜1100 nmとして自動測定した結果を、図3に示す。3D表示によって、励起波長に対する蛍光ピーク波長が1064 nmであることがよく見て取れる。なお、高速スキャン化によって、測定時間は1時間程度（Increment: 2 nm）であった。

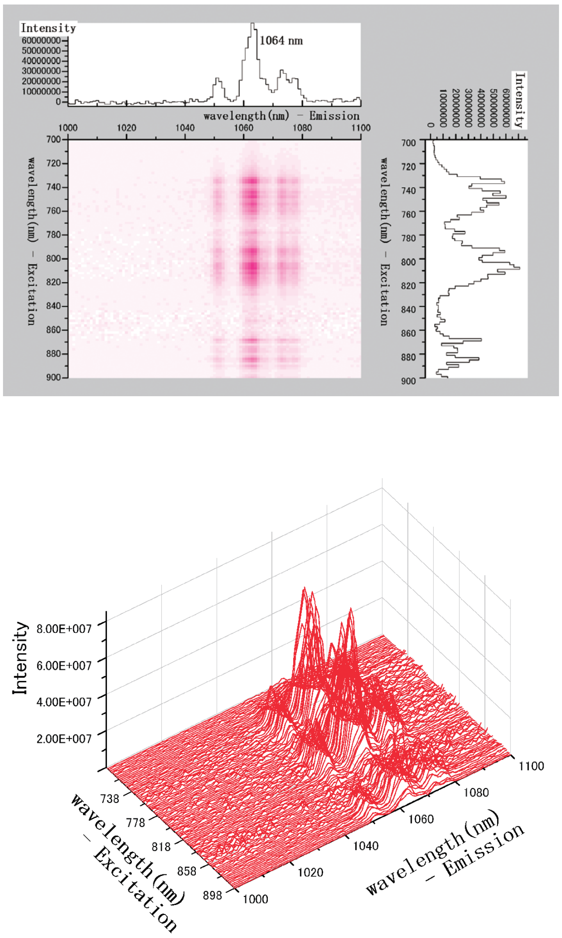


図３　蛍光励起スペクトル

円二色性分散計

概要

円二色性分散計は光学活性分子の立体構造（相対～絶対配置、立体配座、生体高分子の高次構造）を解析する手段として利用される。分光器から出た光は偏光子で直線偏光にされ、円偏光変調器で左右円偏光が交互に作られ試料を通過する。この時、試料が光学活性分子であると円偏光の不等吸収が起こり（この現象を円二色性または CD と呼ぶ）、その左右円偏光の差吸光度⊿ A（通常は楕円率 θ で表される）が観測される。楕円率とは直線偏光を光学活性物質の吸収波長で通過させると楕円偏光になるが、その楕円の短軸長軸の正接角 θ をもって定義され、⊿ A が小さいと θ =33 × ⊿ A が成り立つ。CD 測定でのフルスケールは θ 表示（単位 mdeg）である。

設備紹介（J-720WI）　　担当）牧田　誠二

メーカー：JASCO
型　　式：J-720WI
導入年度：平成 8 年度
（主な仕様）

光源	450W Xe ランプ水冷方式
検出器	ヘッドオン型光電子増倍管
変調器	ピエゾエラスティックモデュレータ
測定波長範囲	165 ～ 1100nm
波長正確さ	165 ～ 180nm ± 0.2nm 180 ～ 250nm ± 0.1nm 250 ～ 500nm ± 0.3nm 500 ～ 800nm ± 0.8nm 800 ～ 1100nm ± 2.0nm
バンド幅	0.1 ～ 10nm
スリット幅	1 ～ 3000 μ m
レスポンス	0.5msec ～ 16sec
走査速度	1 ～ 5000nm/min
フルスケール	± 200mdeg （感度 100mdeg の時） ± 2000mdeg （感度 1000mdeg の時）
縦軸分解能	0.01mdeg （感度 100mdeg の時） 0.1mdeg （感度 1000mdeg の時）
RMS ノイズ	185nm 0.05mdeg 200nm 0.04mdeg 500nm 0.035mdeg
ベースライン安定性	0.2mdeg/hr
UV 測定	シングルビーム測定 測光レンジ 0 ～ 5Abs 測光正確さ ± 0.01Abs

特徴

以下の付属品をそろえてあります。

- ペルチェ式恒温装置
- 温度コントローラー
- タンパク質二次構造解析プログラム
- クライオスタット
- MCD

可視紫外分光光度計

概要

可視紫外分光光度計は、測定する物質が可視紫外領域の光に対してどの程度その光を吸収するかを波長分布として測定する装置である。実際は、透過率を測定しソフトウエアで計算によって吸光度を求めている。物質の同定や性質、あるいは濃度（定量分析）を調べることができる。また、付属装置によって半導体・薄膜・ガラスやフィルムなどの固体試料の反射率・透過率測定ができる装置もある。

設備紹介（U-3500）　担当）上田　正

メーカー：Hitachi
型　　式：U-3500
導入年度：平成 8 年度
（平成 18 年ソフトウエア更新）

（主な仕様）

波長範囲	200 nm ～ 3200 nm
分光器	プリズム・回折格子型ダブルモノクロメータ
検出器	光電子増倍管 R-928（紫外可視域） 冷却型 Pbs（近赤外域）
波長設定繰返し精度	± 0.1 nm（紫外可視域） ± 0.5 nm（近赤外域）
測定モード	吸光度、透過率、反射率、リファレンス側エネルギー、サンプル側エネルギー
ベースライン平坦度	＜± 0.002 Abs:240 ～ 850nm（スリット 6nm） ＜± 0.004 Abs:850 ～ 2200nm（スリット自動） ＜± 0.008 Abs:220 ～ 2600nm］（スリット自動）

特徴

- 光源には、ヨウ素タングステンランプ（可視域）と重水素ランプ（紫外域）を使用し、測定波長に応じて切り換えを行っている。
- 分光器をシリーズに結合したダブルモノクロメータとなっているため、超低迷光で高い吸光度まで測定が可能である。
- 分光された単色光は、回転ミラーによって対照側と試料側とに分岐して試料室に導かれるダブルビーム方式となっているため、高精度測定を迅速に行うことが可能で、経時変化や温度変化に伴う吸光度変化を測定する場合にも有用である。
- 冷却形の近赤外検知器の採用によって、測定感度が良好である。
- 付属装置として、固体試料測定のためにガラスフィルターやフィルムのホルダー、5 度正反射率測定用試料ホルダー、その他、積分球、電子冷熱式恒温セルホルダー等も備えている。

顕微ラマン分光装置

概要

物質にレーザー光（単色光）を照射すると、物質と光の相互作用により散乱と呼ばれる現象が起こる。散乱光の中には、入射光と同じ波長の光のほかに、入射された光の波長とは異なる波長の光（ラマン散乱光）が含まれている。入射光と散乱光のエネルギー差は、入射した光が結晶格子や分子の回転、振動などによって変調された結果生じるものであり、物質の構造に特有の値をとることから、これを分析することで物質の化学組成や分子構造を同定できる。顕微ラマン分光装置は、通常のラマン分光装置と同じように、非接触、非破壊の測定が可能である、固体・液体・気体など様々な状態の物質で測定が可能である、短時間で測定を行えるといった特徴を持ち、さらに光学顕微鏡と融合したことによって、レーザーを 1 µm 程度に絞って照射できるため、局所的な成分分析や結晶状態の判断が可能である。

近年では、最先端研究で重要な分析手法の一つとなっており、材料科学分野における半導体のストレス解析や微小異物分析、有機 EL 材料や有機薄膜太陽電池材料の分析や、他にも高分子や医薬品関係、鉱物・宝石学、法科学に応用されている。

設備紹介（inVia Reflex）　　担当）齊藤　碧

メーカー：RENISHAW
型　　式：inVia Reflex
導入年度：平成 21 年度
（主な仕様）

レーザー	波長	488nm、532 nm、633 nm、785 nm
	位置調整	自動調整
	出力調整	16 段切替
分光器	分光器	シングルモノクロメータ（f=250 mm）
	波数分解能	1 cm^{-1}
	測定範囲	100-4000 cm^{-1}
		785 nm のみ 100-3200 cm^{-1}
検出器	検出器	CCD 検出器
	channel 数	578 × 386
顕微鏡	顕微鏡	Leica 製
	試料観察	CCD カメラと 接眼レンズ
	ステージ	自動ステージ
	空間分解能（面方向）	ϕ1 µm（× 100 レンズ）
	（深さ方向）	2 µm（× 100 レンズ）

特徴

焦点距離 250 mm のシングルモノクロメータとフィルタにより、光学系が明るく、低出力レーザーでも高効率でラマン光の測定が可能。

本装置はフルオートとなっているため、レーザー切り替えなどのコンピュータ制御により、

自動測定が可能である。また、自動キャリブレーション、自動光軸調整機能も備わっている。

顕微鏡部分にオックスフォード・インストゥルメンツ社のクライオスタットを取り付けることで、液体ヘリウム温度までサンプルの冷却が可能となっており、低温でのラマンスペクトルも測定することができる。クライオスタットには、バキュームローディング型の液体ヘリウム連続フロー方式が採用されており、広い温度範囲で利用可能となっている。また、クライオスタットを一度室温まで暖めてから真空ケースを取り外すことで、サンプル交換も簡単に行うことができる。

測定例

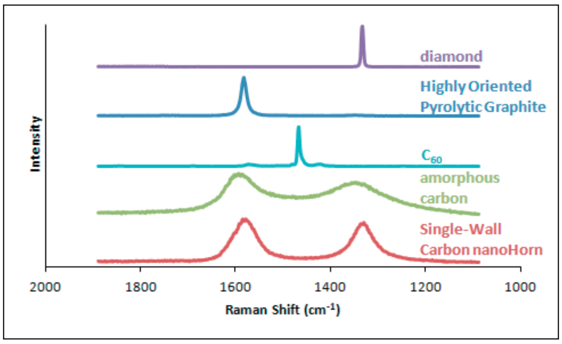


図１　カーボン系サンプルのラマンスペクトル

図１にカーボン系サンプルのラマンスペクトルを示す。ここから化学結合や結晶構造の情報が直接得られることがわかる。例えば sp^2 混成軌道をとる炭素からなる高配向性熱分解黒鉛（HOPG）は 1581 cm^{-1} に単一のラマンバンドを有しているが、構造に乱れがある非晶質カーボンでは、1580 cm^{-1} 付近のラマンバンドは高波数側にシフトし、1360 cm^{-1} 付近には新たにラマンバンドが現れていること、さらにラマンバンドの幅は広くなっているといった情報が得られる。一方、ダイヤモンドは 1332 cm^{-1} に sp^3 混成軌道に由来するシャープなバンドを示し、sp^2 混成軌道に由来するバンドと、明確に区別することができる。

このようにラマンスペクトルからは、構造や結晶性の情報が比較的容易に得られる。さらに組成や応力、ひずみ、結晶の対称性や配向、濃度や厚みまで様々な情報を得ることができる。

測定方法

ラマン分光では、固体、液体、気体などサンプルの形態を問わず、水溶液をはじめ、強酸、強塩基の溶液でも測定が可能である。測定には特別な材質のセルを必要とせず、石英セル以外にガラスセルやプラスチック容器も使用できるので、基本的には持参されたサンプルをそのまま顕微鏡のステージにセットすればよい。

低温でのラマンスペクトルを行う場合は、固体サンプルをクライオスタットのサンプルスペース（直径 20 mm ×厚さ 5.0 mm）に載せて測定を行う。

原理的にはレーザー光の照射部分にサンプルがあれば測定が可能であるので、微量なサンプルにも対応できる。

超伝導磁石付希釈冷凍機

概要

希釈冷凍機とは、^{3}He と ^{4}He を混合するときに生じる吸熱効果を利用して、絶対零度（-273 ℃）近くまで温度を下げられる機器である。この希釈冷凍機を超伝導磁石に組み込み、有機導体、半導体、超伝導体の極低温における電子物性研究に用いられる。

設備紹介（Kelvinox 400）　担当）藤原　基靖

メーカー：Oxford
型　　式：Kelvinox 400
導入年度：平成 12 年度
（主な仕様）

最低温度	21 mK
冷却能力	400 μW（100 mK）
最大磁場	15 T （16 T: ラムダプレート使用時）

特徴

- 全自動ガスハンドリングシステム（Kelvinox IGH）の採用により、冷却工程が自動化されています。
- 冷却には、液体ヘリウム 100 L と液体窒素 30 L 程度が必要。また 4、5 日に一度、40L 程度の液体ヘリウムが必要です。

備考

利用は、「希釈冷凍機の使用経験があり、セルやプログラム等の必要な装置の組み込みが行えること」が前提です。

低温冷媒の供給施設

概要

低温冷媒の供給施設は明大寺地区、山手地区それぞれにあり液体ヘリウム及び液体窒素を供給している。

明大寺地区のヘリウム液化機は平成 21 年 5 月に故障したため液化できない状態（山手地区で液化して明大寺地区に運搬）であったが 23 年 11 月に新液化機が稼働する予定である。

山手地区極低温施設

(1) 液体ヘリウム関係

(a) 液体ヘリウム自動計量装置

(b) ヘリウム液化機

- メーカー　　Linde
- 型式　　TCF-20
- 導入年度　　平成 16 年
- 仕様　　液化率 42L/hr（純ガス、液体窒素使用時）、消費電力 1.5kW

(c) 液化圧縮機

- メーカー　　Kaeser
- 型式　　OSD171
- 仕様　　消費電力 90kW

(d) その他

- 液体ヘリウム貯槽　　5000L
- 回収圧縮機　　40Nm^3/hr × 2
- ガスバッグ　　35m^3、28m^3
- 長尺カードル　　75m^3 × 50
- バッファータンク　　6m^3

(2) 液体窒素関係

- 液体窒素自動供給装置× 2

明大寺地区極低温施設

(1) 液体ヘリウム関係

(a) 液体ヘリウム自動供給装置

(b) ヘリウム液化機

- メーカー　　Linde
- 型式　　L280
- 導入年度　　平成 23 年（予定）
- 仕様　　液化率 187L/hr（純ガス、液体窒素使用時）、消費電力 3kW

(c) 液化圧縮機

- メーカー　　Kaeser
- 型式　　DSDX302
- 仕様　　消費電力 160kW

(d) その他

- 液体ヘリウム貯槽　　4000L
- 回収圧縮機　　40Nm^3/hr、50 Nm^3/hr
- ガスバッグ　　40m^3
- ガスホルダー　　50m^3
- 長尺カードル　　60m^3 × 24 、75m^3 × 25
- バッファータンク　　10m^3
- リカバリタンク　　10m^3

(2) 液体窒素関係

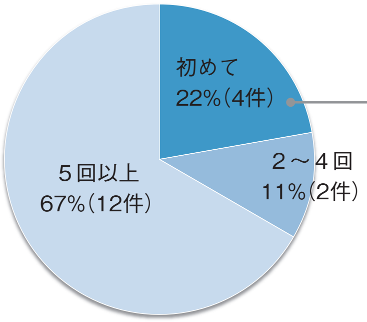
- 液体窒素自動供給装置

所外利用者アンケート報告

平成 22 年度に施設利用申請を頂きました方を対象に、アンケートを実施いたしました。お忙しい中ご協力頂き、ありがとうございました。

回答数　18 件、配布数　39 件（回収率　46％）

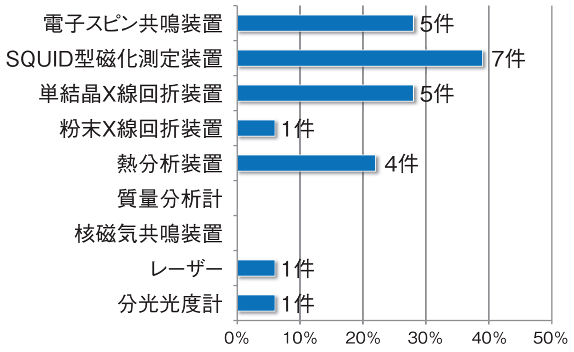
Q 1. 機器センターの施設利用に申請したのは何度目ですか？



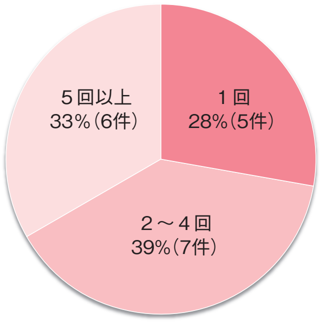
どこで知りましたか？

- 分子科学研究所
  または機器センターのホームページをみて
- 大学連携設備ネットワークのホームページをみて
- 知人から聞いて
- 以前分子科学研究所に所属していたので知っていた

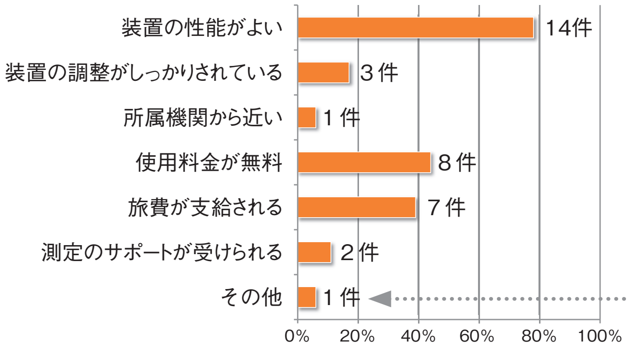
Q 2. 平成 22 年度 1 年間に利用した機器にチェックしてください（複数回答可）。



Q 3. 平成 22 年度 1 年間に来所した回数を教えてください。



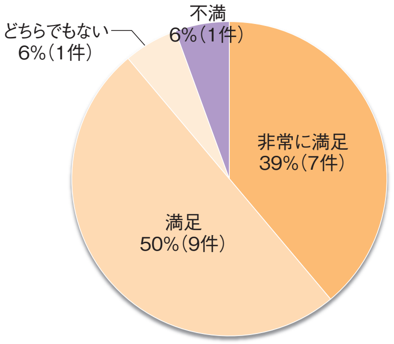
Q 4. 分子科学研究所・機器センターの施設利用を利用した理由を 2 つまで選んでください。



その他：priority の伴う実験が出来る

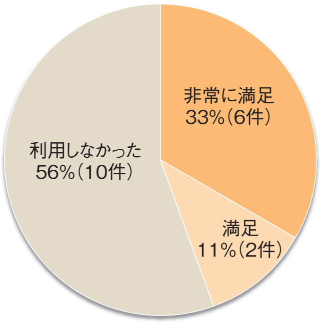
Q５．予約システムは使いやすかったですか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満）



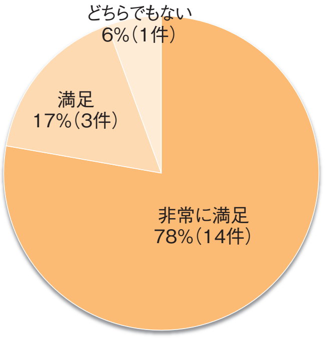
Q６．寒剤（液体窒素・液体ヘリウム）の供給体制はどうでしたか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満、０：利用しなかった）

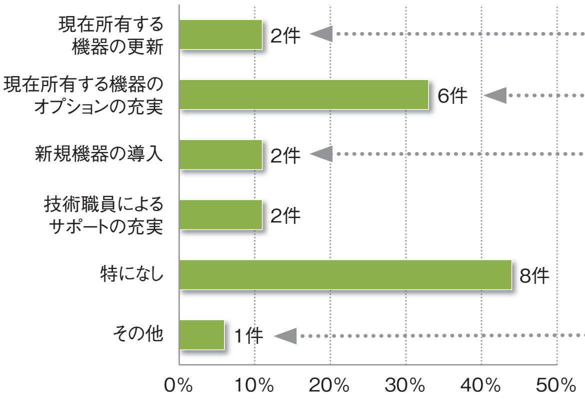


Q７．施設利用に満足できましたか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満）



Q８．今後の機器センターに期待することを教えてください。具体的にあれば装置名なども記入してください（複数回答可）。



- 熱分析装置
- 高感度分光光度計

- 微小結晶 /Rigaku MERCURY CCD-3
  X 線強度の増強か、CCD を更に高感度へ
- Rigaku RINT-UltimaIII
  Mo 管球
- Quantum Design MPMS-XL7
  He3 冷凍機（iHelium3）
  超低磁場オプション
- TA Instruments TGA2950/ DSC2920/ SDT2960
  制御用パソコンの更新

- 理研計器　AC-2, AC-3
- Quantum Design PPMS

その他：優れた装置の紹介と普及

Ｑ９．その他ご要望やご希望がありましたら、自由にお書きください。

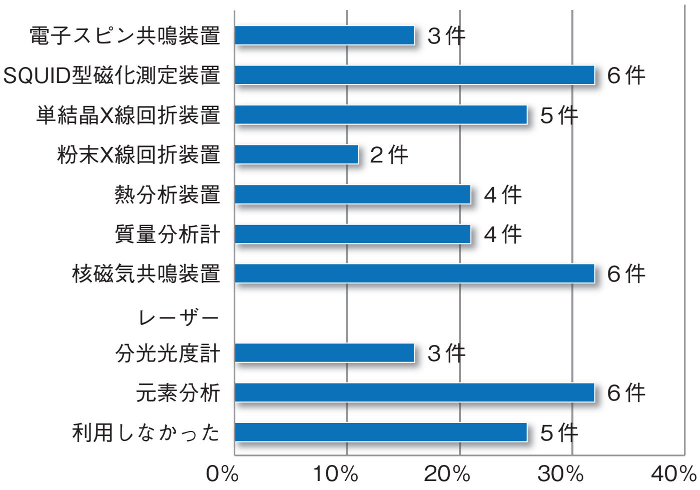
- 単結晶 X 線回折装置で波長の長い Cu 線源の装置の導入の予定は無いのでしょうか？格子定数が Mo では長すぎて測定できないことがたまにあります。
- iTC200 を利用しました。職員の方々には大変親切にしていただき、機器自体の使用は全く問題有りませんでした。
  ただ、ピペットやチューブなどの小さいものは持参することが可能ですが、温度調節のための水浴や卓上の遠心機などが備わっていると、より快適に実験できるかと思います。また、持ち込んだタンパク質を保存できる場所があると便利だと思います。今回は、職員の方に預かっていただきましたが、家庭用の小型の冷凍冷蔵庫などを施設利用者で使用できる形にしてもらえると助かります。
- 申請が前期と後期に分かれていますが、通年で申請できると便利だと思います。
- 今後も施設利用の制度を続けていただければ、大変助かります。
- 施設利用者 and/or 共同研究者控室の整備。清潔な簡易ソファーベッドがあれば助かります。
- 電子スピン共鳴装置を利用させていただいているが、測定のトラブル時に機器センター職員が適切に対応していただけるので非常に助かる。
- 液体ヘリウムが使用可能なので極低温での測定は非常に魅力的である。また、使用料金が無料であることも魅力的である。今後も継続的に使用させていただきたい。
- 今後とも、現行のシステムを継続維持していただけると、大変ありがたいと思います。
- TAinstrument 社の熱分析装置の制御用パソコンの更新を希望します。データをフロッピーディスクで移動しているのですが、大きなデータになることもあり、困ることもあります。温度コントロールオプションとして TA の RCS90（電気冷凍機）も検討余地があるかと思います。現状の機器に適応するかは不明です。但し低温到達温度は液体窒素システムより高温となるため、併用できるとよいと思います。取り付けと取り外しを行うことは装置のメンテナンス上好ましくないかもしれません。
- iTC200 の設置環境の改善を望みます。

所内利用者アンケート報告

分子科学研究所内の方を対象に、アンケートを実施いたしました。お忙しい中ご協力頂き、ありがとうございました。

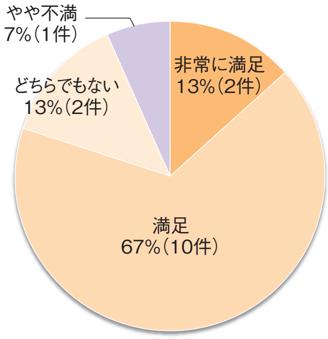
回答数　19 件、配布数　43 件（回収率　44％）

Q１．平成 22 年度１年間に利用した機器にすべてチェックしてください。



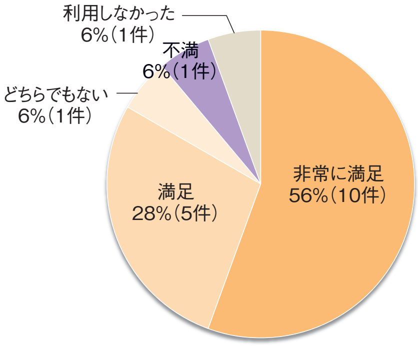
Q２．予約システムは使いやすかったですか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満）



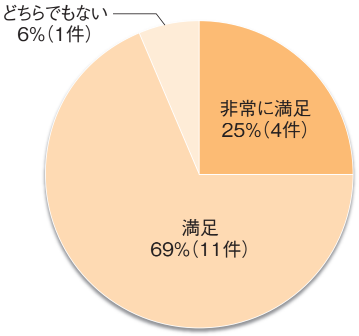
Q３．寒剤（液体窒素・液体ヘリウム）の供給体制はどうでしたか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満、０：利用しなかった）

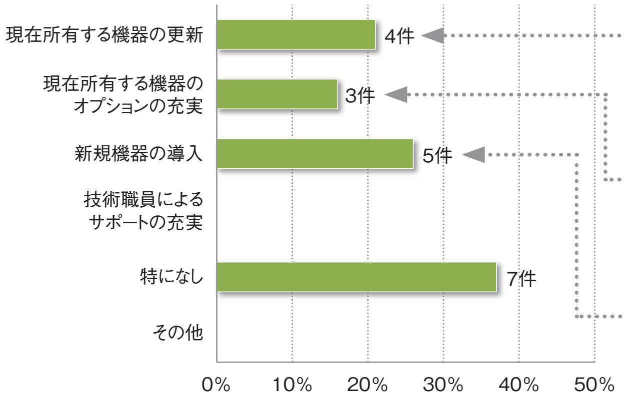


Q４．共同利用機器の利用に満足できましたか？

（５：非常に満足、４：満足、３：どちらでもない
２：やや不満、１：不満）



Q５．今後の機器センターに期待することを教えてください。具体的にあれば装置名なども記入してください（複数回答可）。



- 微小結晶/Rigaku MERCURY CCD-3
- MALDI-TOF-MS/
  Applied Biosystems Voyager DE-STR
- CCD型/Rigaku MERCURY CCD-2

- 顕微ラマン分光装置/RENISHAW
  長焦点レンズ
- 電子スピン共鳴装置
  CW-ENDOR 測定を可能にする

- Quantum DesignのMPMS
- LC-MS（液体クロマトグラフ質量分析計）
- 動的光散乱測定器
- 蛍光寿命測定装置（PicoQuant, FluoTime200）

Q６．その他ご要望やご意見がありましたら、自由にお書きください。

- 後から追加できるものなのかわかりませんが、MPMS-XL7にも低磁場オプションかMagnet Resetオプションがつけられると便利になってありがたいとは思います（確かMPMS-7の方にはMagnet Resetオプションは付いていた気がします）。
- CDスペクトル計のある山手4号館406号室の設置環境は、ひどすぎるのではないでしょうか？精密カロリーメータのある山手4号館1階の部屋に移動すればよいと思います。
- ナノネットのESCAが故障して久しく、寿命をとっくに過ぎていて修理部品もなかなか手に入らないで使えない状況が続いています。利用頻度がそれなりに高く、新機種となればさらに利用頻度が上がると思われます。機器センターでの早期の購入を希望します。
- 停電時などサーバダウン時の予約システムの改善を望みます。

センター長からのコメント

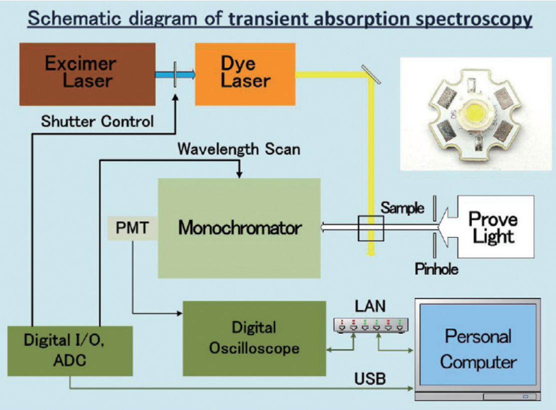
所内外ともに施設利用に満足されている方が多いのは、ありがたいことです。これに慢心せず、「顧客満足度」100%を目指します。特に、装置周辺の環境整備など、きめ細かい改善を早急に実行したいと思います。大型装置の導入・更新や大規模なオプションの追加に関しては、所全体として共用機器整備に関する長期的プランを立て、計画的に対応していきたいと思います。その際には、ユーザーのご要望･ご意見を参考とさせて頂くのは当然のことです。

機器センター施設利用ユーザーワークショップ

京都大学大学院理学研究科　馬場　正昭

現在、国内のいくつかの研究グループが、機器センターのレーザー分光システムを施設利用で使用し、共同研究を進めています。その中で少し感じていたのは、グループの間の交流を深めてそれぞれの研究における問題点を議論できれば、これだけ整備された測定システムの機能をもっと引き出し、さらに高いレベルの研究に発展できるのではないかということでした。そこで、7 月 26 日にユーザーとその共同研究者の方々に集まって頂き、研究棟の 202 号室でワークショップを開催しました。

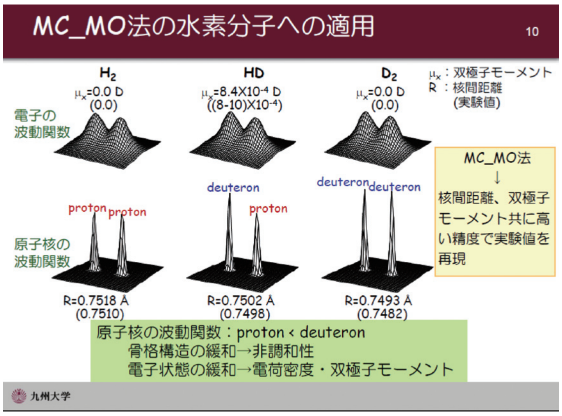
参加者は、京都大学理学部の馬場研究室、九州大学稲盛フロンティア研究センターの石元孝佳特任助教、量子化学理論計算の専門家のコンフレックス社にお勤めの中山尚史氏、所内からは大島康裕教授（機器センター長）のグループメンバー、そして機器センターの山中孝弥技術職員でした。



議論に先立ちまして、山中氏にこれまでの機器センターの歴史と現在の設備、所有機器、そしてレーザー分光システムの概要と施設利用の実情を紹介して頂きました。懐かしい写真やデータも多数あり、また最近開発されている白色ＬＥＤを用いた過渡吸収分光システムの説明もとても印象的でした。

次に、大島グループの林雅人研究員から、ベンゼンの希ガスおよび水素分子クラスターの研究成果の発表がありました。主に大島研究室で独自に開発された狭帯域パスルレーザーを用いた高分解能分光の結果で、非常に興味深い最先端の研究のお話しに多くの質問が出され、会のテンションも最高潮になりました。

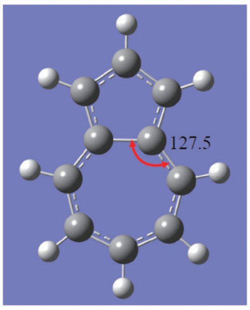
午後からは、石元氏が開発を続けられている多成分分子軌道（MC_MO）法による水素と重水素を含む化学結合の理論計算の結果と、新たにスタートしたベンゼン分子の施設利用実験について紹介がありました。分光学的な実験結果を理論計算で精度良く再現するためには現状ではいくつか深刻な問題もあり、今後詳細な検討を続けていかなければいけないという提言はとても意義深いものでした。



中山氏は、Gaussian プログラムを用いた量子化学理論計算の専門家で、これまで機器セン

ターで測定された多くのデータを見事に解析されています。今回は、特に電子励起状態の計算がどのような手法で精度良くできるかという紹介をして頂き、今後の施設利用研究の進め方にとても貴重な指針を与えて頂きました。

アズレンのS_0/S_1ポテンシャルエネルギー曲線



S_1 (SAC-CI//MP2)	
127.5	0.0
128	-0.06
129	-0.10
130	-0.12

S_0 (MP2/6-31G(d,p)	
127.5	0.0
128	0.01
129	0.09
130	0.25

最後に、馬場研究室の大学院博士課程の小若泰之氏から、今取り組んでいる比較的大きな多環芳香族炭化水素（PAH）の実測スペクトルと理論計算の結果の紹介があり、一日だけのワークショップではありましたが、楽しく有意義な会にすることができました。今後も折を見て開催し、ユーザーの輪を広げていく予定ですので、興味のある方がございましたらご一報下さい。

施設利用ならびに今回のワークショップ開催に当たっては、機器センターの職員の皆様ならびに大島センター長に大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

シャペロニン GroEL への $MgATP^{2-}$ 結合反応の解析 [1]

岡崎統合バイオサイエンスセンター　桑島　邦博

１．はじめに

小さな球状蛋白質の in vitro におけるフォールディング反応は、物理化学の原理にしたがった、見かけ上自発的な過程である。蛋白質の天然構造は、特異的なアミノ酸配列を持った蛋白質ポリペプチド鎖と溶媒（水）との相互作用によって決まる、熱力学的な最安定構造であると考えられている。しかし、細胞内の蛋白質フォールディングは、熱力学原理だけで決まる自発的な過程であるわけではない。細胞内では、生合成された蛋白質ポリペプチド鎖のフォールディング反応を介助する、さまざまな蛋白質性因子（分子シャペロン）が存在する。分子シャペロンの作用分子機構に関する研究は、蛋白質の物理化学と細胞生物学の接点を担う重要な課題である。

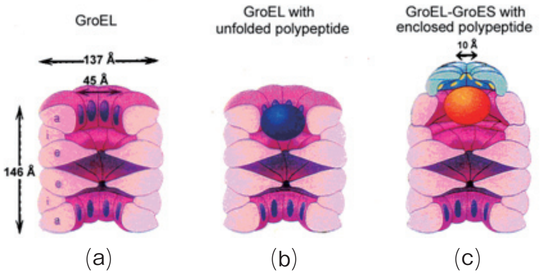


図１．GroELおよびその標的蛋白質とGroESとの複合体。(a) GroEL。リングの真ん中で縦に切断した図。a, i, eはGroELモノマーの頂上ドメイン、中間ドメイン、赤道ドメインを示す。青色領域は標的蛋白質認識に必要な疎水性領域。(b) 標的蛋白質（青色）の結合したGroEL。(c) GroEL/標的蛋白質（オレンジ色）/GroES複合体。

数ある分子シャペロンの中でも、最も研究の進んでいるのが大腸菌のシャペロニン GroEL である。GroEL は分子量 57,000 のサブユニット 14 個からなる超分子複合体であり、７量体のリングが背中合わせになった二重リング構造を持つ。細胞内で、GroEL はリング中央のくぼみに標的蛋白質を補足し、$MgATP^{2-}$（ATP は細胞中では大部分 $MgATP^{2-}$ として存在するので本稿ではこのように記述する）とコ・シャペロニン GroES との結合によって形成される空洞内に標的蛋白質を閉じ込める（図１）。閉じ込められた標的蛋白質は、他の蛋白質分子との非特異的相互作用から隔離されたこの環境下で天然構造へと折り畳まれる。このように、シャペロニンは、蛋白質の細胞内フォールディングの介助に特化した蛋白質超分子機械であり、細菌から高等生物に至るすべての細胞に普遍的に存在する。

GroEL に $MgATP^{2-}$ が結合すると、結合した側のリングにある７個の蛋白質分子が協同的に T 状態から R 状態に構造転移（アロステリック転移という）する。GroEL のアロステリック転移は標的蛋白質や GroES との親和性制御に関わる重要な構造転移であり、ATP 加水分解の定常状態速度論、ストップトフロー蛍光スペクトル、ストップトフローＸ線散乱、ブラウン動力学シミュレーションなどによる研究がいろいろなされてきた。しかし、アロステリック転移に先立つ、２分子反応の $MgATP^{2-}$ 結合過程については、未だ不明であり、互いにコントラバーシャルな主張がなされてきた。

GroEL のトリプトファン置換変異体 GroEL (Y485W) の水溶液を $MgATP^{2-}$ とストップトフロー法を用いて高速混合し、混合後のトリプトファン蛍光強度の経時変化を観測すると、４つの指数関数的過程が観測される。最初の蛍光強度の素早い増大に引き続き、二相的な蛍光強度の減少が起こり、最後にゆっくりとした蛍光強度の回復が観測される（図２）。ストップトフローＸ線散乱実験結果との比較より、われわれは、２つ目の相、すなわち、１つ目の蛍光強度減少過程がアロステリック転移に対応し、最初の素早い蛍光強度増大は $MgATP^{2-}$ 結合過程

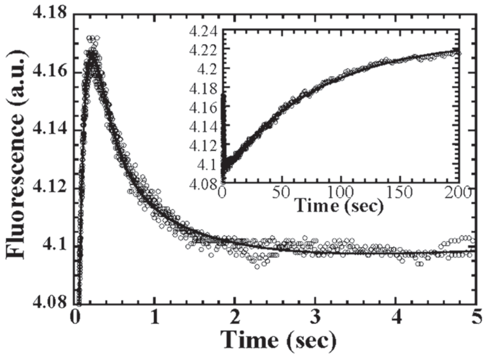


図２．$MgATP^{2-}$ によって誘起されるGroEL（Y485W）の蛍光強度の時間変化（pH 7.5, 5.1° C, 50 mM Tris-HCl, 10 mM $MgCl_2$, 10 mM KCl, 0.5 μM GroEL（Y485W）, 85μM $MgATP^{2-}$）。各相の速度定数と変化量の割合は、12.4 s^{-1}（122.6%）, 4.5 s^{-1}（−50.7%）, 0.88 s^{-1}（−15.3%）, 0.013 s^{-1}（43.3%）。励起波長は295 nmで320 nmより長波長の蛍光を観測。

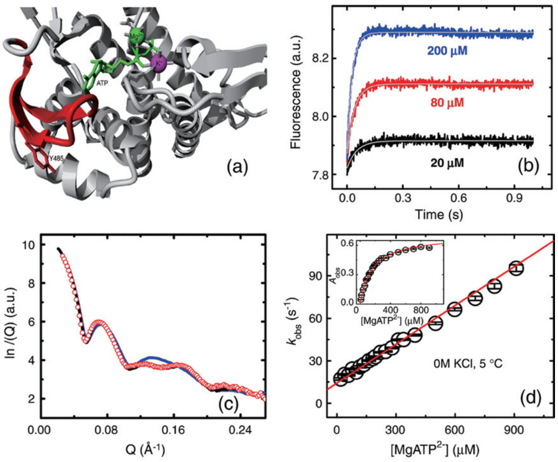


図３．（a）GroELの$MgATP^{2-}$結合部位。$MgATP^{2-}$は緑、K^+はマゼンダ、トリプトファンに置換したY485とその上のβヘアピンは赤で描かれている。（b）GroEL（Y485W）への$MgATP^{2-}$結合に伴う蛍光強度変化。GroEL（Y485W）（最終0.5 μM）をK^+非存在下5° Cでさまざまな濃度の$MgATP^{2-}$と混合した。（c）3 mM $MgATP^{2-}$存在下4° CのGroELのX線散乱曲線。青実線は10 mM KCl存在下のR状態。白抜き赤丸はK^+非存在下の曲線でT状態の散乱曲線に一致する。（d）k_{obs}とA_{obs}の$MgATP^{2-}$濃度依存性。

を反映していると報告した。[2] 一方、英国BristolのClarkeらは、GroELのアロステリック転移は逐次５状態転移、$T \leftrightarrow R_1 \leftrightarrow R_2 \leftrightarrow R_3 \leftrightarrow R_4$で表され、最初の素早い蛍光強度増大は$T \leftrightarrow R_1$に対応し、$MgATP^{2-}$の結合はさらに素早くストップトフロー法では観測されていないと主張している。[3,4]

本研究では、GroELへの$MgATP^{2-}$結合反応を、ストップトフロー蛍光スペクトルと超高感度等温滴定型熱量計を用いて調べた。

２．結果

２−１．ストップトフロー蛍光スペクトルによる解析

GroELに結合した$MgATP^{2-}$のリン酸基にはカリウムイオン（K^+）が配位しており、GroELのアロステリック転移にはK^+の存在が必須であると期待される（図３（a））。そこで、K^+非存在下でGroEL（Y485W）の水溶液に$MgATP^{2-}$溶液を高速混合すると、図３（b）に示すように単一指数関数的な蛍光強度増大が観測された。図３（c）はこの条件下で測定された溶液X線散乱カーブを示す（赤丸）。$MgATP^{2-}$が十分存在するにもかかわらず、X線散乱カーブはアロステリック転移前のT状態の散乱カーブに一致した。したがって、図３（b）の単一指数関数的な蛍光強度増大は、T状態にあるアポ型GroEL（Y485W）への$MgATP^{2-}$結合反応によってもたらされたと考えられる。

図３（d）とその差し込み図は、上の条件下で観測された速度過程の速度定数k_{obs}と蛍光強度変化量A_{obs}の$MgATP^{2-}$濃度依存性を示す。一般に、蛋白質（P）へのリガンド（L）の結合反応は

$$\mathrm{P+L} \underset{k_{off}}{\overset{k_{on}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{PL}$$

スキーム１

で表される。ここで、k_{on}とk_{off}は結合と解離の速度定数である。したがって、図３（b）の蛍光強度増大がGroEL（Y485W）への$MgATP^{2-}$結合によるのであれば、k_{obs}とA_{obs}は次式で与えられることとなる。

$$k_{obs} = k_{on}[L] + k_{off} \quad (1)$$

$$A_{obs} = \frac{A_{max} k_{on}[L]}{k_{on}[L] + k_{off}} \quad (2)$$

ここで、[L] はリガンド($MgATP^{2-}$)のモル濃度、A_{max} は蛍光強度の最大変化量を示す。図３(d)の赤実線は実験データを(1), (2)式にフィッティングした結果であり、実験結果がGroEL（Y485W）への２分子反応的な$MgATP^{2-}$結合反応モデルでよく表されることが分かる。フィッティングにより、k_{on} = 9.14（± 0.05）× 10^4 $M^{-1}s^{-1}$, k_{off} = 14.22（± 0.11）s^{-1}が得られ、これらの値から結合定数K_b = k_{on}/k_{off} = 6.43×10^3 M^{-1}が得られた。

２−２．滴定型熱量計による解析

上記の結果より、K^+非存在下 4–5° C では、$MgATP^{2-}$結合反応のみが観測され、GroEL のアロステリック転移や ATP 加水分解反応は停止している。したがって、この条件下では、滴定型熱量計を用いて GroEL への $MgATP^{2-}$結合反応を観測することが出来るはずである。図４は、超高感度等温滴定型熱量計（MicroCal ITC_{200} 型）を用いて、K^+非存在下 5.1° C で GroEL（Y485W）および野生型 GroEL の溶液を $MgATP^{2-}$で滴定した結果を示す。両者とも蛋白質のリガンド結合に典型的な滴定曲線を示した。GroEL 上に一種類の互いに独立な結合部位が n 個あると仮定して解析した結果が表１に示されている。表１より、GroEL（Y485W）の結合定数は 9.5 × 10^3 M^{-1}であり、この値はストップトフロー法の実験から求められた値とよく一致し、最初の素早い蛍光強度の増大が GroEL（Y485W）への $MgATP^{2-}$の結合反応に由来していることが分かった。

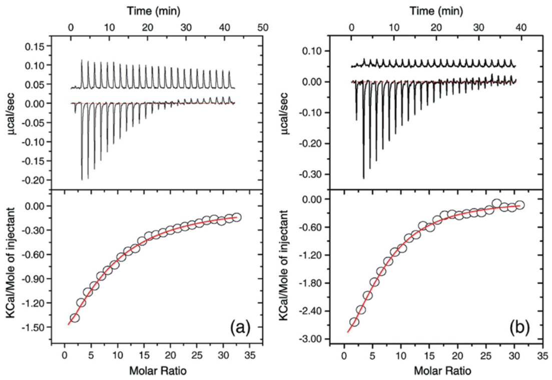


図４．等温滴定型熱量計により得られたGroEL（Y485W）(a) とGroEL（wild type）(b) への$MgATP^{2-}$結合等温曲線(pH 7.5, 5.1° C)。

２−３．反応速度定数の温度依存性と K^+ 依存性

5° Cから25° Cの間のさまざまな温度でGroEL（Y485）の$MgATP^{2-}$結合にともなう蛍光強度の時間変化を測定し、k_{on}とk_{off}の温度依存性からアイリングプロットを行って、活性化エンタルピー変化$\Delta H^{\ddagger}$と活性化エントロピー変化$\Delta S^{\ddagger}$を求めた。$MgATP^{2-}$の結合と解離の$\Delta H^{\ddagger}$は、それぞれ、15.8 kcal mol^{-1}と16.0 kcal mol^{-1}であり、結合と解離の$-T\Delta S^{\ddagger}$は、それぞれ、−6.0 kcal mol^{-1}と−1.3 kcal mol^{-1}であった。したがって、結合過程と解離過程のいずれも、その自由エネルギー障壁はエンタルピー的であることが分かった。また、KCl存在下の結合反応の速度過程を解析すると、k_{on}があまり変化しないのに対し、k_{off}が顕著に減少してK_bが増大していることが分かった。50 mM KCl, 5.1° Cで k_{on} = 11.1×10^4 s^{-1} M^{-1}, k_{off} = 3.9 s^{-1}, K_b = 28.3×10^3 M^{-1}であった。

表１．GroEL（Y485W）とGroEL（wild type）への$MgATP^{2-}$結合の熱力学パラメータ（10 mM $MgCl_2$, pH 7.5, 5.1° C）

Construct	n	$K_b \times 10^{-3}$ (M^{-1})	ΔH_b (kcal mol^{-1})	ΔG_b (kcal mol^{-1})	$-T\Delta S_b$ (kcal mol^{-1})
GroEL（Y485W）	6.69 ± 0.59	9.50 ± 0.78	− 3.52 ± 0.37	− 5.06 ± 0.42	− 1.54 ± 0.21
GroEL（wild type）	6.41 ± 0.37	33.4 ± 3.02	− 4.87 ± 0.35	− 5.74 ± 0.52	− 0.88 ± 0.1

3. 考察

GroELのMgATP^{2-}の結合過程は、アロステリック転移と速度論的にリンクしているため複雑であり、どの相が真にMgATP^{2-}の結合反応を表しているのかが明らかではなかった。本研究により、ストップトフロー蛍光スペクトルによって観測された最初の蛍光強度増大過程がMgATP^{2-}結合過程であることが明らかとなり、その速度論的パラメータ（結合と解離の速度定数、活性化エンタルピー、活性化エントロピー）と熱力学パラメータが求められた。それでは、これらの結果から、MgATP^{2-}結合の分子機構について何が言えるのであろうか。

一般に、蛋白質（P）へのリガンド（L）結合反応は以下の二つのステップに分けることが出来る：(1) 拡散律速的なPとLとの遭遇複合体（P*L）の形成、(2) 最終的な安定複合体（PL）をもたらす活性化過程（しばしば、蛋白質の立体構造変化を伴う）。本研究で得られたk_{on}（$= 0.9 \times 10^5\ s^{-1}\ M^{-1}$）は拡散律速の反応速度定数に比べると3-5桁小さい。また、結合反応の$\Delta H^‡$は拡散律速反応に期待される値（~4 kcal mol^{-1}）の約4倍である。したがって、GroELへのMgATP^{2-}結合は活性化過程が律速になっていることがわかる。

P*L → PLの活性化過程についてさらに調べるために、既知のGroELの結晶構造を検討した。図5（a）は、アポGroEL（PDBコード：1OEL）（緑）とMgATP^{2-}の結合したGroEL（1KP8）（ピンク）のMgATP^{2-}結合部位の結晶構造を比較したものである。1KP8の結晶構造は、もともとMgATPγS^{2-}の結合したアロステリック転移前のT状態の結晶から得られたものであり、本研究で取り扱っているMgATP^{2-}結合状態（PL）のよいモデルである。図5(a)より、両結晶構造はほとんど重なり合っており、Thr89の側鎖O$^{\gamma}$原子以外の両構造の対応するすべての原子は1.9 Å以内にある。したがって、P*L → PLの活性化過程をGroELのコンフォメーション変化帰することはできない。図5(b)は活性化過程のモデルであり、遷移状態（PL‡）の部分的脱水和が大きな$\Delta H^‡$をもたらしたと考えられる。このモデルは、正の$\Delta S^‡$もうまく説明することが出来る。

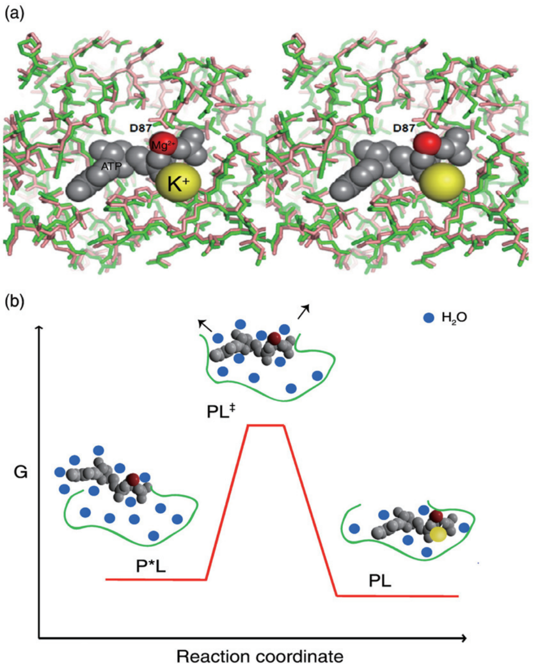


図5. (a) アポGroEL（緑）とMgATP^{2-}結合GroEL（ピンク）の結晶構造の比較。(b) GroELへのMgATP^{2-}結合の活性化過程のモデル図。

最後に、本研究で明らかとなったGroELのMgATP^{2-}結合の生物学的意義について触れたい。生体内では、GroELはGroESや標的蛋白質と相互作用しながら機能するので、本実験結果は生理的条件下でも成り立つかがが問われる。ClarkeらはGroESや標的蛋白質存在下でもMgATP^{2-}によるGroEL（Y485W）の蛍光強度速度過程を検討し、素早い蛍光強度増大の相（MgATP^{2-}結合）が同様に観測されることを報告している。[3] また、最近、Horwichらは、GroEL/GroES/ADPへのMgATP^{2-}結合反応を測定し、われわれの得た値に一致する2分子反応速度定数を報告している。[5] したがって、本研究の結果は生理的条件下においても成り立っていると考えられる。

謝辞
実験の一部（等温滴定型熱量測定）は分子科学研究所機器センターの装置を用いて行いました。

References

１．Chen, J., Makabe, K., Nakamura, T., Inobe, T. & Kuwajima, K.（2011）Dissecting a Bimolecular Process of $MgATP^{2-}$ Binding to the Chaperonin GroEL. *J. Mol. Biol.* 410, 343-356.

２．Inobe, T., Arai, M., Nakao, M., Ito, K., Kamagata, K., Makio, T., Amemiya, Y., Kihara, H. & Kuwajima, K.（2003）Equilibrium and kinetics of the allosteric transition of GroEL studied by solution X-ray scattering and fluorescence spectroscopy. *J. Mol. Biol.* 327, 183-191.

３．Cliff, M.J., Limpkin, C., Cameron, A., Burston, S.G. & Clarke, A.R.（2006）Elucidation of steps in the capture of a protein substrate for efficient encapsulation by GroE. *J. Biol. Chem.* 281, 21266-21275.

４．Kovács, E., Sun, Z., Liu, H., Scott, D.J., Karsisiotis, A.I., Clarke, A.R., Burston, S.G. & Lund, P.A.（2010）Characterisation of a GroEL single-ring mutant that supports growth of *Escherichia coli* and has GroES-dependent ATPase activity. *J. Mol. Biol.* 396, 1271-1283.

５．Tyagi, N.K., Fenton, W.A. & Horwich, A.L.（2009）GroEL/GroES cycling: ATP binds to an open ring before substrate protein favoring protein binding and production of the native state. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 20264-20269.

固定化金属錯体の配位子を鋳型として利用したモレキュラーインプリンティング触媒表面の調製

分子科学研究所　唯　美津木・邨次　智

１．はじめに

金属錯体は、金属中心に配位する複数の配位子によって、金属周りの配位構造が規定された金属種の一つであり、その価数や配位子の種類、配位構造の違いによって、多様な性質を発現する。均一系金属錯体触媒では、配位子や配位構造の設計による精密有機合成反応制御がなされている。金属錯体の性質を利用して、固体表面上に配位構造の制御された金属種を作成する固定化金属錯体が作られており、これは担体となる高比表面積の酸化物やポリマーなどの表面に化学結合で金属錯体を固定化したものである。固定化金属錯体では、金属錯体の特徴である配位子に基づく構造・反応性制御に加えて、表面固定化による安定化も期待でき、金属錯体の配位構造と固体触媒の特性を併せ持つ特異な触媒性能を示すことも多い［1］。

私達は、高比表面積のシリカやアルミナ、チタニアなどの酸化物を担体として、その表面上の水酸基と金属錯体や有機配位子を反応させて金属錯体を表面固定化させることによって、様々な酸化物表面固定化金属錯体触媒を創製している［2, 3］。また、この固定化金属錯体を更に発展させ、金属活性点近傍に特定の分子の形状を模った反応空間を構築するための方法として、固定化金属錯体の配位子を鋳型分子としたモレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒の調製方法を提案している［3］。ここでは、私達の最近のモレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒の調製について紹介させて頂きたい［4, 5］。

２．固定化金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒

モレキュラーインプリンティングは、特定の分子を鋳型として無機や有機のモノマーを重合させ、調製したポリマーから鋳型分子を抽出（脱離）することによって、作成したポリマー内部に鋳型分子の形状を模した空間（インプリントキャビティー）を作り出そうとする手法である［6］。私達は、反応に有利な表面を利用したモレキュラーインプリンティング触媒の調製法として、多孔性でない比較的フラットな表面を有する酸化物担体の表面を利用して固定化された金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒の調製を提案している。図１のように、酸化物担体表面に金属錯体を固定化し、目的物質の合成の中間体や遷移状態、もしくは生成物に類似した構造を有する分子を鋳型配位子として表面固定化金属錯体に配位させる。この錯体固定化表面に、表面マトリックスを積層させた後、適当な条件で鋳型とした配位子を固定化金属錯体から脱離させることによって、鋳型配位子の形状を模した分子サイズの空間（インプリントキャビティー）を触媒活性中心となる固定化金属中心の近傍に作成する。反応に有利な表面を利用すること、金属錯体の配位子を鋳型分子として利用することで金属活性点近傍にインプリント反応空間を作成できること、金属錯体自身の有する配位・配向性によっても反応分子の配位が制御されること等が特徴である。

３．有機ポリマーを用いた固定化 Ru 錯体のモレキュラーインプリンティング触媒

有機ポリマーを利用してインプリンティングマトリックスを作成し、水中での水素化反応に使える固定化 Ru 錯体を調製した［4］。これまでにシリカマトリックスを用いたモレキュラーインプリンティング触媒の調製を行ってきたが

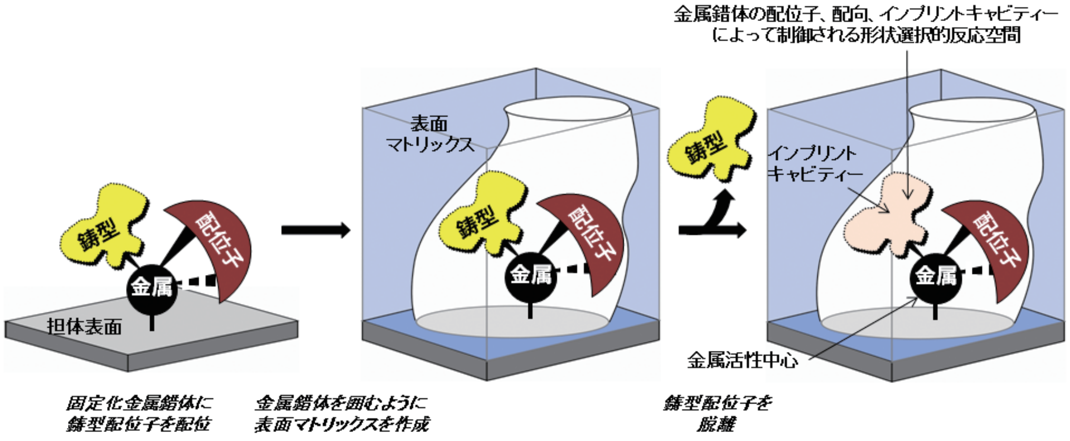


図１　固定化金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング金属錯体触媒の調製方法。

[7, 8]、シリカマトリックス作成中に金属錯体が分解する場合や、水に不安定な錯体の場合は、触媒調製が困難であった。そこで、水を用いずに合成でき、シリカマトリックスよりも疎水的な有機ポリマーを表面マトリックスに用いて、水中反応に適用できるモレキュラーインプリンティング触媒を調製した。疎水的な有機ポリマーを用いることで、親水性のシリカマトリックスを用いた触媒よりも、より疎水的な環境の反応場を有したモレキュラーインプリンティング触媒が作成できると考えた。

図２にシリカ表面に固定化したRu錯体のモレキュラーインプリンティング触媒の調製方法を示す。シリカ表面にスチリル基を有するシランカップリング剤を修飾し(A)、そこにRu錯体(B)を反応させてシリカ固定化Ru錯体(C)を調製した。*o*-フルオロアセトフェノンの水素化生成物であるアルコール分子を鋳型として用い、有機モノマーの光重合反応、熱重合反応、テトラメトキシシランの加水分解重合反応などにより、マトリックスを作成し、重合後に鋳型配位子のアルコールを脱離させて、モレキュラーインプリンティング触媒(G)を調製した。固体表面上の金属錯体の構造は、単一の手法で明らかにすることができない。様々な分光法を使って、表面上の固定化金属錯体の構造を明らかにすることが必須であり、調製各段階において、XRF, XPS, FT-IR, NMR, 元素分析 , TGA, XAFSなどによる構造解析を行った。この際に、機器センターの元素分析計、核磁気共鳴装置、熱分析装置、蛍光Ｘ線分析装置などを使用させて頂いた。

マトリックスを作成するための方法として、次の４つを検討した。一つは、ThreeBond社が市販するThreeBond 3026E（アクリレートオリゴマー65-75%、メタクリレート系モノマー20-30%）は、紫外光照射によって硬化する光硬化樹脂であり、ジクロロメタン溶媒中、固定化Ru錯体に含浸し、溶媒留去後、400 W Hg-Xeランプを用いて光重合を行った(**G-PH**)。２つ目の方法は、333 Kでスチレン－ジビニルベンゼンの蒸気を導入して熱的に重合を行い、ポリマーを作成した（**G-VDP**)。３つ目の方法は、メチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートをジクロロメタン－トルエン溶媒中含浸し、試料を回転させて混ぜながら333 Kで重合、共沈させて触媒を得た（**G-PP**)。４つ目は、テトラメトキシシランを蒸着して加水分解によってシリカマトリックスを作成した(**G-HP**)。

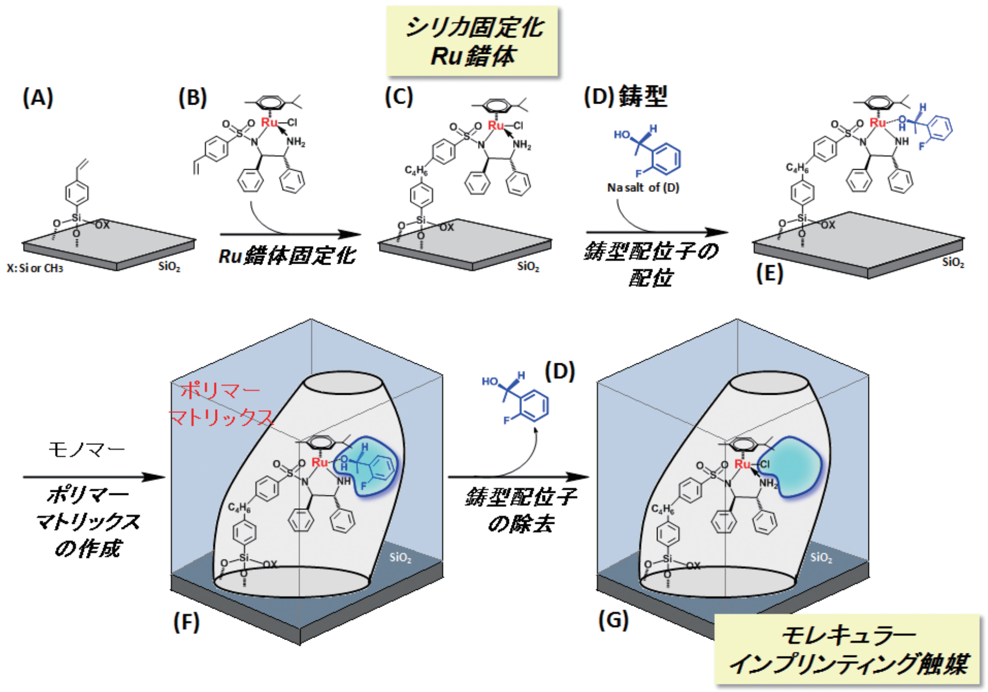


図２　シリカ固定化Ru錯体の配位子を鋳型としたモレキュラーインプリンティング触媒調製。

調製した有機ポリマーを用いた３つの触媒（G-PH）、（G-VDP）、（G-PP）について、異なるポリマー量を用いた試料を調製し、XPS の Si 2p ピークと C 1s ピークの強度比を比較することで、Ru 錯体を固定化したシリカ表面が有機ポリマーによってどの程度覆われたかを検討した。有機ポリマーがシリカ表面を覆うと、Si 2p の XPS ピーク強度が減少するが、有機ポリマーがシリカ表面と無関係に重合している場合は、ポリマー量を増やしても Si 2p/C 1s のピーク強度比の減少は小さくなると推察される。そこで、ポリマーの重量と密度から、全てのポリマーが表面に積層されたと仮定した際のポリマーマトリックスの高さを算出し、0.5 nm から 3 nm までの異なる高さに相当するポリマーを重合させた際の Si 2p/C 1s のピーク強度比を３種類の試料について算出した（表１）。（G-PH）においては、0.5 nm から 3 nm まで積層させると、Si 2p/C 1s ピーク強度比は 1.48 から 0.57 に減少し、2 nm に相当する試料においては、鋳型分子脱離量は Ru に対し 0.89 であった。（G-PP）においては、0.5 nm の Si 2p/C 1s の値は 4.14 であり、3 nm の試料においては 0.99 まで減少したものの、2 nm に相当する試料での鋳型分子脱離量は Ru に対し 0.64 であった。それぞれのポリマー中における C 密度が異なるために単純な比較はできないが、鋳型分子の脱離量も考慮して、（G-PP）の場合は、有機ポリマーの重合がシリカ表面とは無関係に進行しやすく、シリカ表面をポリマーで覆い難い上、一部の錯体が有機ポリマーに埋まっていることが示唆される。

計算上のポリマー高さが 2 nm に相当する４つの触媒における、水中での *o*- フルオロアセトフェノンの水素移動反応を比較したところ、顕著な差がみられた。固定化 Ru 錯体(C)では、98%の転化率、80% ee 程度の不斉選択性で対応するアルコールが得られた。一方、（G-PH）では不斉選択性は 91% ee とわずかに増加し、99%の転化率で反応は進行したが、(C)と比べて反応初速度は低下した。（G-VDP），（G-PP）については、（G-PH）と比較して触媒性能が著し

く悪かった。また、有機ポリマーと比較して、親水性の高いマトリックスを有する（G-PH）では、不斉選択性は(C)と同等であるが触媒活性が低かった。より疎水的な環境を有する(G-PH)の方が、転化率、不斉選択性共に高く、水中での水素移動反応には有利であると考えられる。（G-PH）を用いて水を溶媒とした様々なケトン類の水素移動反応を検討したところ、反応基質の形状に応じた触媒活性の違いが見られ、ベンゼン環に置換基を導入すると、鋳型分子と形状が異なる反応基質の反応速度が大きく低下することがわかった。今後、様々な触媒反応や金属錯体に展開していきたい。

表１　PH, VDP, PP, HPの各方法で作成した触媒(G)におけるXPSピーク強度比 (Si 2p/C 1s)及び鋳型脱離量と*o*-フルオロベンゾフェノン水素移動反応特性

触媒	ポリマーマトリックス高さ計算値 [a]	XPS ピーク強度比 (Si 2p/C 1s)	鋳型分子の脱離量	転化率%	% ee (*R*)
C	–	–	–	98	80
G-PH	0.5 nm	1.48		>99	80
G-PH	1 nm	1.27		99	90
G-PH	2 nm	0.74	0.89	99	91
G-PH	3 nm	0.57		81	87
G-VDP	0.5 nm	1.59		42	80
G-VDP	1 nm	0.95		35	84
G-VDP	2 nm	0.86	0.77	21	87
G-VDP	3 nm	0.75		2	-
G-PP	0.5 nm	4.14		12	74
G-PP	1 nm	2.28		8	62
G-PP	2 nm	1.34	0.64	5	59
G-PP	3 nm	0.99		3	54
G-HP	2 nm			62	81

Ru 4 × 10^{-6} mol, Ru/SDS/*o*-fluoroacetophenone/HCOONa = 1/4/100/500, 2 mL water, 313 K, 96 h. [a] ポリマー重量と密度を元に､ポリマーが表面に広がっていると仮定した場合のポリマー高さの計算値。

[1] 小林修 , 小山田秀和　監修 , 固定化触媒のルネッサンス , シーエムシー出版 , 2007.

[2] M. Tada, S. Muratsugu, M. Kinoshita, T. Sasaki, Y. Iwasawa, J. Am. Chem. Soc. 132, 713-724 (2010).

[3] M. Tada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 83, 855-876 (2010).

[4] Z. Weng, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, M. Tada, Dalton Trans. 40, 2338-2347 (2011).

[5] Y. Yang, Z. Weng, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, M. Tada, Chem. Eur. J., accepted.

[6] K. Mosbach, Chem. Rev. 100, 2495-2504 (2000).

[7] M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4561-4574 (2002).

[8] M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. B 108, 2918-2930 (2004).

Ⅰ型クラスレート $Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ の構造と磁性

東北大学大学院理学研究科　　平郡　諭

０．諸事

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震により被災された方々に、心よりお見舞い申し上げると共に、同じ東北地方で暮らす者として、被災地で救援活動や復興支援にご尽力下さっている方々に、深い敬意と感謝を申し上げます。

今回分子科学研究所の東北地方太平洋沖地震被災研究者に対する「共同利用研究特別プロジェクト」として「緊急の協力研究」に採択していただいた経緯を、地震後の我々の研究室における研究環境と合わせて、少し紹介する。

地震発生時、筆者は数週間前から度々発生していた小さな地震に緊張感を麻痺させられており、机の下に潜ることさえせず、居室で議論を続けていた。時間の経過と共に揺れが激しくなり、異常を感じて机の下に身を隠す頃には、机はガタガタと激しく揺れ動き、居室のモルタル製の壁には多数の亀裂が入っていくのが確認できた。筆者は兵庫県南部地震も経験しているが、揺れの長さと大きさから感じる恐怖は東北地方太平洋沖地震が勝っていた様に思う。地震発生当日は天候も悪く、雪が降る暗闇の中、日頃なら15分の道のりに7時間半を要し、ようやく帰宅した。全てのインフラが寸断されていた為、津波の被害や原子力発電所の状況を知ることができたのは、地震発生当日から3日後のことである。

一方研究室の設備に関しては、複数の物性測定装置において低温・強磁場下で測定を行っていたにも拘らず、転倒や超伝導磁石のクエンチをも免れることができ、その後の懸命な復旧作業により大きな不具合に至らなかったことは不幸中の幸いとしか言い様がない。また理学研究科の極低温センターでは液体ヘリウムの貯蔵タンクが故障し、液体ヘリウムの貯蔵ができなくなったが、技術職員の方々のご尽力により現在ではヘリウムの液化が行われている。当然ながら地震前と同様に液体ヘリウムの供給を受けることは困難であり、研究室内で研究を継続することは大変厳しい状況であった。ちょうどその頃、分子科学研究所の「共同利用研究特別プロジェクト」を知り、「緊急の協力研究」を申請するに至った。

１．はじめに

クラスレートはⅢ族元素もしくはⅣ族元素等の軽元素を基本とする多面体クラスタ中にアルカリ金属やアルカリ土類金属を内包して構成される特異なナノネットワーク構造を有する物質である。多面体クラスタ内部に閉じ込められた原子は、多面体が作るポテンシャルの中で非調和振動を伴う特別な熱振動運動を生じる。ここで従来のフォノンは、格子振動を基本とする調和フォノンであるが、現在におけるフォノンの概念は、格子フォノン、分子やクラスタフォノン、クラスレートで現れる幾何学的な内部空間に閉じ込められた原子の非調和振動が関係したフォノン（ラットリングフォノン）等に広義に解釈されている。近年このラットリングフォノンが熱伝導（κ）を著しく阻害することが明らかにされてきている。熱伝導が抑制されるにもかかわらず、クラスレートの様に高い対称性の結晶構造を有する場合、電気伝導（σ）は維持される。この相反した状態は「Phonon-Glass-Electron-Crystal（PGEC）」と呼ばれ、熱電能物質等の新物質を創出する新しい基本概念として提唱されている。このPGEC概念を適用すると、固体における電気伝導と熱伝導の比から成るWiedemann-Frantz則（κ/σ = 定数）の限界を超えて、熱電変換材料における性能指数である $ZT = S^2\sigma T/\kappa$（Sはゼーベック係数）

を向上させることが可能である。

クラスレート化合物はその結晶構造の違いによって９つのタイプに分類される。これまで多くの研究がなされている最も典型的なクラスレート化合物は、組成式 $M_8Ga_{16}Ge_{30}$（M = Ba, Sr, Eu）で表わされるＩ型クラスレートと言える。中でも $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ は Ga 及び Ge によって構成される大きさの異なる幾何多面体の全てに Eu 原子が内包され、T_c = 36 K の強磁性体であることが知られている。この強磁性は f 電子の RKKY 相互作用に起因する長距離秩序の実現に依ると考えられているが、磁性発現機構は未だ明確ではない。また電気抵抗率の温度依存性では、T_c 以下においてブロードな hump を示す。この特異な電気抵抗の振る舞いについては、Eu 原子の非調和振動との関連に興味が持たれている。ここでは Eu の f 電子を用いた磁性発現とそれに関連した内包原子による非調和振動の効果とに注目して設計された新規Ｉ型クラスレートについて紹介する。

２．物質設計とねらい

Eu 原子が関係する磁性とその非調和振動の効果を調べる為には、最も単純には Eu 原子を内包したクラスレートにおいて Eu 原子が非調和振動をする状態としない状態を人為的に創り出し、比較すれば良い。しかしながら幾何多面体内部に内包された原子を外部から振動しない様に固定することは極めて困難である。そこで筆者は多面体の内部空間の大きさの違いに依る原子のサイト選択性に注目し非調和振動をしない Eu 原子内包クラスレートの作製を試みた。

Eu 原子を内包したクラスレートは、骨格を形成する多面体の形状が異なるＩ型（Pm-3n）とⅧ型（I-43m）の２種類が存在することが知られている。（図１）Ⅷ型クラスレートを構成する幾何多面体は全て同じ形状と内部空間を有し、内包された Eu 原子は非調和振動しないことが報告されている。一方Ｉ型クラスレートは大きさの異なる２種類の多面体から構成され、ユニットセル中に６個の 24 面体と２個の 20 面体とが存在する。大きな自由度を有する 24 面体では内包原子が非調和に振動し、20 面体中では中心で静止していると報告されている。ここでイオン半径の異なる２つの原子がＩ型クラスレートに内包される場合、イオン半径の大きい原子は 24 面体内（6d サイト）に、イオン半径の小さい原子は 20 面体内（2a サイト）を優先的に占有すると考えるのが自然である。またイオン半径が極めて近い異種原子がＩ型クラスレートに内包される場合も同様に、その組成比によって優先的もしくは選択的に占有するサイトがあると考えられる。よって、多面体の内部空間の大きさの違いと内包原子の選択的占有サイトをうまく利用することで、より正確な組成及び物性制御が可能になることが期待される。

Ｉ型クラスレート $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ において Sr サ

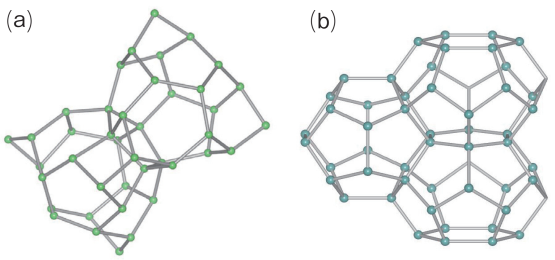


図１．(a)Ⅷ型及び(b)Ｉ型クラスレートを構成する幾何多面体

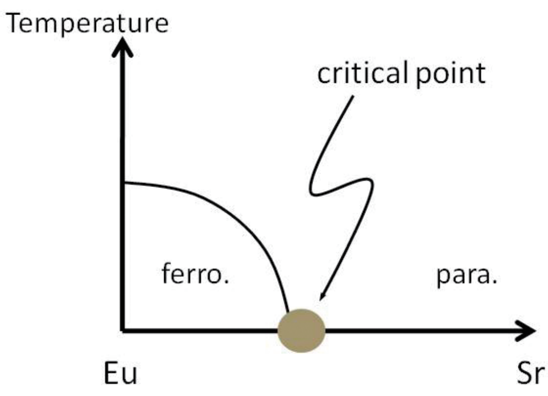


図２．$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ における量子臨界領域

イトにEuを部分的に置換していくと、組成比Eu : Sr = 2 : 6となったところで20面体内（2aサイト）はEuのみが占有し、残りの24面体内（6dサイト）はSrしか占有しないのではないかと考えた。つまり内包原子が非調和振動を生じるサイトにはSrしかなく、Euは多面体内で静止している状態である。またEuがより希薄な相ではEuのf電子スピンと伝導電子による近藤効果から、量子臨界点を経て、強磁性状態へと基底状態が変化することが期待される。（図2）これまでに真の意味での籠状物質における量子臨界領域での振る舞いを報告した例はなく、この$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$の系で観測されるRKKY相互作用と近藤効果の拮抗における磁気不安定点は内包原子の非調和振動の効果が加わることで、従来の重い電子系で見られる結果と異なる可能性があり大変興味深い。

EuとSrの共存するI型クラスレート化合物は、M. H. Phanらによって$Eu_4Sr_4Ga_{16}Ge_{30}$における報告が既になされている[1]。彼等のねらいは上述した$Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$の電気抵抗率の温度依存性で観測されているT_c以下での特異な振る舞いの解明であると考えられる。彼等は多結晶試料を作製し、放射光を用いた粉末X線回折実験のRietveld解析の結果からEuが2aサイトを76%占有していること、15 K以下で強磁性に転移することを明らかにした。また磁化測定から見積もった磁気エントロピーの変化を元に、6dサイトにおけるEu原子の非調和振動が磁性に及ぼす影響について議論したが、明確な証拠は提示できておらず示唆に過ぎない。それゆえ我々は物性測定の自由度を広げる為に多結晶ではなく単結晶試料の作製を試みた。また単結晶X線構造解析からEu原子の占有サイトを明確にした上で、他の物性測定の結果を統合して議論することを目的とした。本稿では特に$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$について紹介する。

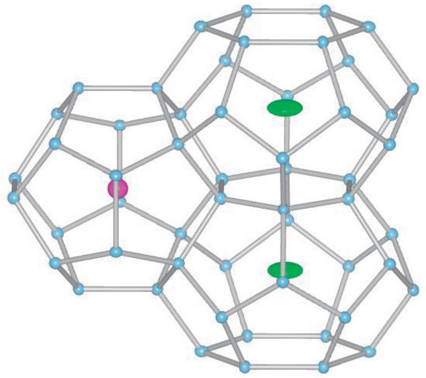


図3．$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$の結晶構造モデル

3．結果

試料はI型クラスレート$M_8Ga_{16}Ge_{30}$（M = Ba, Sr, Eu）の作製において従来用いられているGaの自己フラックス法にて作製した。熱処理後、直径約8mmの単結晶試料を得た。
図3に単結晶X線構造解析から得られた$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$の結晶構造を示す（単位格子中から3つの多面体を取り出した）。解析ではGa及びGeのサイトはランダムに設定し、EuとSrの占有率に注視して行った結果、格子定数a = 10.722(2) Å、R (R_w) = 0.1297 (0.2362)、GOF = 1.301を得た。図3から6dサイト（緑）にはSrが、2aサイト（赤）にはEuが位置していることが分かる。Srが横に広がった円盤状に描かれているのは、6dサイトのSr原子が非調

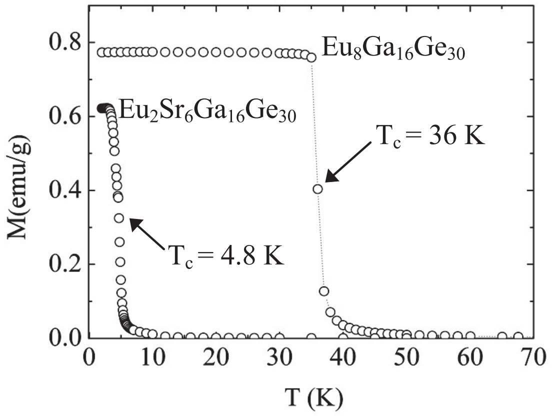


図4．$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ (x = 2, 8)の磁化の温度依存性

和振動していることを示す証拠である。この様に非調和振動している原子を実験室系の回折装置では複数サイトとして観測するのは困難で、温度因子として表現している為に円盤状になる。SPring-8 等の放射光を用いた実験では、非調和振動した原子のサイトを時間平均的な個別サイトとして観測可能である [2]。一方 Eu 原子は 2a サイトのみに位置し、非調和振動をしていない。ねらい通り当該組成において Sr と Eu はサイト選択性を示し、Eu 原子が非調和振動をしない I 型クラスレートの作製に成功した。

図 4 に $Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ の磁化の温度依存性を示す。極低温で強磁性に転移し、dM/dT から T_c = 4.8 K と見積もられた。$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ の電気抵抗率は $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ と同様に、T_c の十分高温領域において強磁性に特徴的な $T^{5/3}$ の温度依存性を示す一方で、磁気抵抗は異なる振る舞いを見せた。$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ の磁気抵抗の測定結果を図 5 に示す。$Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ は 10%以上の大きな負性磁気抵抗を示すの対し（図 5 (b)）、$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ は 10 K 付近を境に高温領域では正の磁気抵抗、低温領域では負の磁気抵抗が観測された（図 5 (a)）。$Eu_4Sr_4Ga_{16}Ge_{30}$ においても最大約 7%の負性磁気抵抗が確認されたことから、$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ では $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ 及び $Eu_4Sr_4Ga_{16}Ge_{30}$ と比較して Eu が希薄な相である為にキャリア濃度が減少し、さらに最隣接 Eu-Eu 間距離が大きくなったことで Eu の f 電子と伝導電子との相互作用が小さくなったこと、及び 6d サイトに Eu 原子を内包しないことにより磁気ゆらぎの効果が減少したと考えら

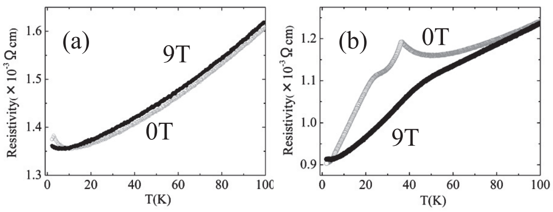


図５．$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ (x = 2, 8)の磁気抵抗(a) x =2、(b) x = 8

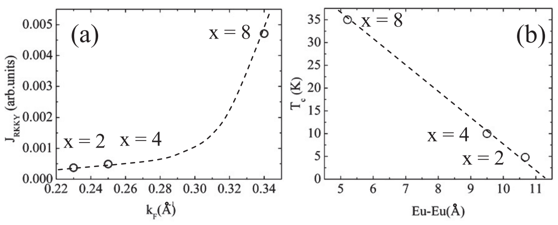


図６．$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ (x = 2,4,8)の(a) J_{RKKY} と(b) T_c と最隣接 Eu-Eu 間距離の関係

れる。フェルミ波数 k_F と Eu-Eu 間距離 R_{ij} によって決定される $J_{RKKY} \propto \Sigma$ $[2k_FR_{ij}\cos(2k_FR_{ij}) - \sin(2k_FR_{ij})] / R_{ij}^4$ を見積もると、$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ は量子臨界領域近傍であることが、図 6 から分かる [3]。ここでフェルミ波数 k_F はキャリア濃度から、最隣接 Eu-Eu 間距離 R_{ij} は結晶構造解析の結果から求められた。たとえ x < 2 の相であっても $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ よりもキャリア濃度が小さくなることはない為、$Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ のそれから大きく減少することは考えにくい。よって x < 2 の相では最隣接 Eu-Eu 間距離が最も RKKY 相互作用に対して支配的であると考えられる。組成 x の減少に依存して、最隣接 Eu-Eu 間距離は徐々に大きくなる。Eu 原子が占有するサイトに依存するが、x = 1 の相では最隣接 Eu-Eu 間距離は $Eu_2Sr_6Ga_{16}Ge_{30}$ のそれの約 2 倍(> 20 Å)以上にもなる可能性があり、どの様な基底状態を取るのか興味が持たれるところである。

４．まとめと今後の展望

本稿では幾何多面体内部空間で非調和振動する内包原子が引き起こす特異な現象を、内包原子のサイト選択性を利用して物性を制御し、明らかにしようとした試みを簡単に紹介した。
現在我々は x < 2 の単結晶の作製に成功し、磁化率、電気抵抗及び比熱の測定を進めている。今後も特異な磁性の解明と量子臨界領域での振る舞いとに着目して、統一的理解を深めたいと考えている。

5．謝辞

本稿で紹介した研究は文部科学省科学研究補助金特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」の一部を使用して行われた。また共同研究者の田邉洋一助手（東北大学 WPI-AIMR）、徐静涛助手（同）、谷垣勝己教授（同）に深く感謝致します。実験結果の一部は分子科学研究所所属の装置を利用して得られたものである。大島康裕教授、藤原基靖博士、岡野芳則氏、中川信代氏に深く感謝致します。共同利用係河合久美子氏にも手続き等にご尽力いただき、厚く感謝致します。

東北大学では地震による損傷で立ち入り禁止になった建屋が複数あり、現在駐車場にプレハブの建設が進められている。大学院生活を丸々プレハブで過ごす学生さん達も少なくない。重要な機器を失った研究者も多く「やりたい研究」から「今できる研究」への移行を強いられている。その様な状況の中、我々は分子科学研究所からご支援を賜り研究を進めることができ、先の 2011 年日本物理学会秋季大会（富山大学）では本協力研究の成果を元に 4 件の講演を行うことができたことは大変幸せだと痛感している。

本研究は皆様のご支援なくしては遂行できないものでした。この場をお借りして改めて感謝致します。

6．参考文献

[1] M. H. Phan, V. Franco, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, G. S. Nolas, H. Srikanth, Phys. Rev. B 84 (2011) 054436.

[2] 平郡 諭、田邉洋一、徐 静涛、唐 軍、P. Quynh、谷垣勝己、I 型クラスレート $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ における内包原子の振動が誘起する低エネルギー状態、日本物理学会第66回年次大会、25aTJ-7、新潟大学、3･2011.

[3] 平郡 諭、田邉洋一、徐 静涛、牟 剛、J. Wu、谷垣勝己、$Eu_xSr_{8-x}Ga_{16}Ge_{30}$ の低温領域における物性、日本物理学会秋季大会、22pTD-5、富山大学、9･2011.

平成22年度施設利用者研究報告一覧

1. 学術論文

(1) **C. KITAMURA, H. TSUKUDA, A. YONEDA, T. KAWASE, T. KOBAYASHI, and H. NAITO**, "1,4,7,10-Tetraisoalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties and Fluorescence Quantum Yields by Peripheral Modulation," *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3033-3040 (2010).

(2) **C. KITAMURA, C. MATSUMOTO, A. YONEDA, T. KOBAYASHI, H. NAITO, and T. KOMATSU**, "Synthesis, Optical Properties, and Crystal Structure of 1,4-Dipropyltetracene," *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2571-2575 (2010).

(3) **C. KITAMURA, H. TSUKUDA, T. KAWASE, T. KOBAYASHI, and H. NAITO**, "1,4,5,8-Tetraisopropylanthracene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **66**, o2222 (2010).

(4) **C. KITAMURA, H. TSUKUDA, T. KAWASE, T. KOBAYASHI, and H. NAITO**, "1,4,5,8-Tetra-*n*-butylanthracene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **66**, o2565 (2010).

(5) **C. KITAMURA, T. NAITO, A. YONEDA, T.KAWASE, and T.KOMATSU**, "Synthesis and Crystal Structures of 1,4,8,11-Tetraalkyl-6,13-diphenylpentacenes," *Chem. Lett.* **39**, 771-773 (2010)

(6) **M. ASHIZAWA, Y. YU, T. NIIMURA, K. TSUBOI, H. MATSUMOTO, A. TANIOKA, and T. MORI**, "Development of β-linked quaterthiophene and tetrathiafulvalene dimers as new organic semiconductors," *Physica B* **405**, S373-S377 (2010).

(7) **M. ASHIZAWA, K. ISHIDZU, M. WATANABE, T. TANAHASHI, T. SHIRAHATA, T. KAWAMOTO, T. MORI, and Y. MISAKI**, "Novel Bis-fused π-Electron Donor Composed of Tetrathiafulvalene and Tetraselenafulvalene," *Chem. Lett.* **39**, 1093-1095 (2010).

(8) **K. ONO, T. YAMAGUCHI, and M. TOMURA**, "Structure and Photovoltaic Properties of (*E*)-2-Cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]acrylic Acid Substituted by *tert*-Butyl Groups," *Chem. Lett.* **39**, 864-866 (2010).

(9) **K. ONO, A. NAKASHIMA, Y. TSUJI, T. KINOSHITA, M. TOMURA, J. NISHIDA, and Y. YAMASHITA**, "Synthesis and Properties of Terthiophene and Bithiophene Derivatives Functionalized by BF_2 Chelation: A New Type of Electron Acceptor Based on Quadrupolar Structures," *Chem. Eur. J.* **16**, 13539-13546 (2010).

⑽ **T. AKITSU, Y. ENDO, M. OKAWARA, Y. KIMOTO, and M. OHWA**, "Influence of Water Molecules on Properties of Binuclear or Bridged Structures for Chiral Cu^{II}-Ni^{II}, Cu^{II}-Pd^{II}, and Cu^{II}-Pt^{II} Tetracyano-Bimetallic Assemblies," *The Open Crystallography Journal* **4**, 2-7 (2011).

⑾ **R. NISIKIORI, S. MORIMOTO, Y. FUJIWARA, A. KATSUKI, R. MORGUNOV, and Y. TANIMOTO**, "Magnetic Field Effect on Chemical Wave Propagation from the Belousov-Zhabotinsky Reaction," *J. Phys. Chem. A.* **115**, 4592-4597 (2011).

⑿ **M. SAKAGUCHI, T. OHURA, T. IWATA, S. TAKAHASHI, S. AKAI, T. KAN, H. MURAI, M. FUJIWARA, O. WATANABE, and M. NARITA**, "Diblock Copolymer of Bacterial Cellulose and Poly(methyl methacrylate) Initiated by Chain-End-Type Radicals Produced by Mechanical Scission of Glycosidic Linkages of Bacterial Cellulose," *Biomacromolecules* **11**, 3059-3066 (2010).

2．学会発表

(1) **深谷周平，山本勝宏，伊藤恵利**，「重合性テレケリック高分子 / モノマー系のラジカル共重合により誘起される相分離構造」，第 59 回高分子討論会，北海道大学，北海道，2010 年 9 月．

(2) **中尾祐士，中島崇，山口浩輝，角田佳充，郷田秀一郎，木村誠**，「超好熱古細菌 RNase P RNA の高次構造モデリング」，日本農芸化学会 2011 年度 (平成 23 年度) 大会，京都女子大学，京都，2011 年 3 月．

(3) **中島崇，大嶋浩介，角田佳充，津本浩平，木村誠**，「超好熱古細菌リボヌクレアーゼ P 構成サブユニット間相互作用」，日本農芸化学会 2011 年度 (平成 23 年度) 大会，京都女子大学，京都，2011 年 3 月．

編集後記

ご執筆いただいた先生方、各関係者の方々のご協力により「機器センターたより No.4」を刊行する運びとなりました。本号が無事刊行でき、皆様のお手元にお届けできることを大変嬉しく思います。また、平成 23 年 3 月 11 日に発生した東北地方太平洋沖地震により被害を受けられました皆様に、心からお見舞い申し上げます。１日も早く復旧されますよう、お祈り申し上げます。

さて、平成 22 年度末には機器センター発足時からご尽力いただいた薬師久弥先生が定年退職されました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。また、平成 23 年度より光分子科学研究領域の大島康裕先生がセンター長として指揮を執られ、新たな視点から手腕を発揮していただいています。

本号では機器センターをより判りやすく知って頂くことを目指し【センターの利用方法】、【所有設備紹介】のページを拡充致しました。

【センターの利用方法】では、所外の研究者の受け入れを行う（施設利用）、各国立大学法人の設備まで一手に予約・集計を管理する（大学連携研究設備ネットワーク）を柱に低温冷媒の供給設備、小型貸出機器、サンプル準備室等の利用方法について記述してあります。

【所有設備紹介】では機器等の取り扱いが初めてな方でも判りやすく、利用の手助けになる様に説明を加えました。この「機器センターのたより」を通じて皆様の研究の手助けになれば幸いです。また今後ともご意見、ご質問等を是非お寄せください。

全国共同利用への道しるべ

機器センターたより No.4

発行日　平成 23 年 12 月 1 日（年 1 回発行）

発　行　大学共同利用機関法人　自然科学研究機構
分子科学研究所　機器センター
〒 444 − 8585
愛知県岡崎明大寺町字西郷中 38

編　集　大島　康裕　（センター長）
水川　哲徳
上田　正
牧田　誠二
藤原　基靖
中野　路子
中川　信代

本誌記載記事の無断転載を禁じます

Instrument Center
Nishigonaka 38, Myodaiji, Okazaki 444-8585, JAPAN
TEL:+81-564-55-7470
FAX:+81-564-55-7448
http://ic.ims.ac.jp/
mail to : ic-office@ims.ac.jp